



**Samuel Venâncio De
Sousa Freitas**

**Dimensionamento de um reactor para hidrogenação
do refinado na Refinaria do Porto**



**Samuel Venâncio De
Sousa Freitas**

**Dimensionamento de um reactor para hidrogenação
do refinado na Refinaria do Porto**

Dissertação apresentada à Universidade de Aveiro para cumprimento dos requisitos necessários à obtenção do grau de Mestre em Engenharia Química, realizada sob a orientação científica do Dr. João A. P. Coutinho, Professor Associado com Agregação do Departamento de Química da Universidade de Aveiro e do Eng Manuel Leão, Administrador da área de Tecnologia da Refinaria do Porto.

O júri

Presidente

Prof. Dr. Dmitry Victorovitch Evtugin
Professor Associado com Agregação do Departamento de Química da Universidade de Aveiro

Prof. Dr. João Manuel da Costa e Araújo Pereira Coutinho
Professor Associado com Agregação do Departamento de Química da Universidade de Aveiro

Prof.^a Dr.^a Maria Inês Purcell de Portugal Branco
Professora Auxiliar do Departamento de Química da Universidade de Aveiro

Eng. Manuel Leão Rosas Castro Tavares
Administrador da área de Tecnologia da Refinaria do Porto.

Dr.^a Anabela Tavares Aguiar Valente
Investigadora Auxiliar do CICECO

Agradecimentos

Agradeço todos aqueles que, na medida da sua disponibilidade, contribuíram para a realização e conclusão desta tese:

Ao meu orientador, Dr. João Coutinho que me ajudou muito na caminhada do mestrado. Além de sua disponibilidade e esforço de conseguir para mim um estágio curricular numa grande empresa, foi muito activo e paciente comigo no desenvolvimento teórico deste trabalho.

Ao Eng. Manuel Leão, Administrador da área de Tecnologia da Refinaria do Porto, que me proporcionou um bom acolhimento nesta área bem como explicações e orientações necessárias sobre o trabalho.

À Dra. Inês Portugal que me ajudou bastante na percepção global do trabalho, proporcionando toda a explicação necessária para os cálculos de dimensionamento.

Ao Dr. Avelino Freitas que me tirou umas dúvidas sobre a programação do Matlab.

Ao Dr. Jorge Ribeiro pela sua colaboração e disponibilidade em proporcionar ajudas relativas ao trabalho e às questões diversas.

À Eng. Rita Santos, responsável da Fábrica de Aromáticos e Solventes da Refinaria do Porto, que me ajudou na obtenção de dados experimentais (composição do refinado).

Aos outros membros da Refinaria do Porto, começando em colegas estagiários, engenheiros, operadores e outros funcionários que ajudaram na medida da sua disponibilidade, proporcionando soluções e orientações em questões diversas. Neste ponto vai um agradecimento especial à Eng. Maria do Céu, Eng. Sérgio Moutinho, Eng. Rita Marques, Sr. Azevedo, Sr. Ali, Sr. Mário, colegas estagiários Duarte, Filipe, Joana Santos, Maria João, Marta, Ana e Andreia Costa.

Palavras-chave

Hidrogenação; Refinado; Olefinas; Alifáticos; Reactor de leito fixo.

Resumo

O refinado da Fábrica de Aromáticos e Solventes da Refinaria do Porto apresenta um cheiro desagradável devido ao elevado teor de olefinas. Esta situação baixa a qualidade do refinado e a competitividade do mesmo no mercado.

A presente dissertação pretende elaborar um estudo exploratório de viabilidade da implementação de uma unidade de hidrogenação catalítica, verificando se esta hipótese é uma alternativa viável e eficiente ao actual sistema de remoção de olefinas através do processo de polimerização catalítica.

Pretende-se especificamente estudar a cinética da hidrogenação em fase gasosa das olefinas C5 a C9, contidas no refinado, na presença de benzeno e tolueno, num catalisador de Pd-S/ γ -Al₂O₃ e fazer uma optimização paramétrica do reactor de modo a maximizar os produtos hidrogenados.

Pretende-se também dimensionar outros equipamentos anexos ao reactor como o permutador de calor e a bomba que são necessárias para aquecer e transportar o refinado.

Não havendo possibilidade alguma para a realização dos ensaios laboratoriais ou de test-runs no local de trabalho, todo o estudo, sobre a hidrogenação do refinado, foi iniciado e desenvolvido com base em dados da literatura.

Os resultados obtidos, para um reactor de leito fixo isotérmico, mostram que o modelo proporciona uma boa previsão da hidrogenação do refinado, viabilizando tecnicamente a implementação de uma unidade de hidrogenação na Refinaria do Porto.

Keywords

Hydrogenation; Raffinate; Olefins; Aliphatic; Fixed bed reactor.

Abstract

The raffinate of Porto refinery has a foul smell due to the high degree of olefins. This fact lowers the quality of the solvent and its competitiveness in the international market.

The present work is a detailed study of the viability of the implementation of a catalytic hydrogenation unit to remove olefins from the raffinate, verifying if this is an efficient alternative unit for the actual purification system through the polymerization process.

Most particularly this research relates to the analyses of the kinetics of vapor phase hydrogenation of olefins C5 to C9 in the presence of the benzene and toluene on palladium sulfide catalyst, Pd-S/ γ -Al₂O₃, followed with a parametric optimization of the hydrogenation reactor to maximize hydrogenated products.

It is also a goal of this work dimensioning other equipments annexed to the reactor as a heat exchanger and a pump that will be used to heat and to transport the gas mixture into the reactor.

In the absence of the test runs, the whole study was developed based on literature data.

The results from the simulation of an isothermic fixed bed reactor showed that the model used provides a good estimation for the raffinate hydrogenation, enabling an implementation of the hydrogenation unit at the Refinery.

ÍNDICE

I. Introdução	1
II. Revisão bibliográfica	3
A. História de hidrogenação	3
B. Química e mecanismo de reacção	4
C. Catalisador e suporte	7
D. Efeitos de temperatura e pressão sobre hidrogenação	10
E. Hidrogenação de alcenos	12
F. Aplicação de hidrogenação	14
G. Componentes essenciais da unidade de hidrogenação	15
III. Hidrogenação do refinado	19
A. Fábrica de aromáticos e solventes da refinaria do porto	19
B. Solventes a tratar	20
C. Unidade de remoção das olefinas	21
Polimerização catalítica	21
Hidrogenação catalítica	24
IV. Modelação e simulação da hidrogenação do refinado	27
Modelação:	27
A. Modelos cinéticos	29
B. Modelo do reactor	30
Simulação:	31
A. Hipóteses assumidas	31
B. Balanços mássicos, energéticos e de momento	31
C. Tratamento de dados	32
D. Resultados e discussão	33
E. Melhores condições de operação propostas pela simulação	42
V. Dimensionamento de outros equipamentos auxiliares	44
A. Bomba	44
B. Permutador de calor	46
C. Condensador total	50
VI. Proposta do diagrama do processo da unidade de hidrogenação	53
VII. Discussão e conclusão final	55
VIII. Bibliografia e referência	57
IX. Apêndice de cálculo	58
X. Anexos	75

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1: Exemplos de reacções de hidrogenação	4
Figura 2: Esquema ilustrativa de um ciclo catalítico numa reacção heterogénea	5
Figura3: Efeito do envenenamento sobre a actividade catalítica	9
Figura 4: reactor de leito fixo e trickle bed	16
Figura 5: Permutador de calor do tipo carcaça e tubo	16
Figura 6: Bomba centrífuga	17
Figura 7: Diagrama processual da Fábrica de Aromáticos e solventes	19
Figura 8: Representação esquemática da unidade Arosolvan	20
Figura 9: Sistema actual de remoção de olefinas	22
Figura 10: reactor de hidrogenação a dimensionar	27
Figura 11: Efeito da razão molar de alimentação sobre a conversão de n-olefinas	34
Figura 12: Efeito da temperatura de alimentação sobre a conversão num reactor isotérmico	35
Figura 13: Efeito da pressão sobre a conversão num reactor isotérmico	36
Figura 14: Perfil da temperatura no reactor R-251 adiabático	37
Figura 15: Conversão de n-olefinas no reactor R-251 adiabático	38
Figura 16: Conversão de n-olefinas no reactor R-251 isotérmico	39
Figura 17: Velocidade da hidrogenação como função da pressão parcial de hidrogénio a 80°C: 1)1-hexeno 2) 4-M-2-P.	40
Figura 18: Velocidade da hidrogenação como função da pressão parcial de olefinas a várias temperaturas, 1-hexeno a): 1)80 2) 60 3) 40° C; 2-M-2-P b): 1)80 2)40 °C.	40
Figura 19: Conversão de i-olefinas no reactor R-251 isotérmico	41
Figura 20: Conversão de i-olefinas no reactor R-251 a operar a 1 atm	42
Figura 21: Conversão de i-olefinas no reactor R-251 a operar a 2 atm	43
Figura 22: Algoritmo do dimensionamento do permutador de calor	48
Figura 23: Algoritmo do dimensionamento do condensador	51
Figura 24: Proposta da unidade de hidrogenação	54

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1 – Leis cinéticas para uma reacção irreversível limitada pela reacção superficial	6
Tabela 2 – Catalisadores utilizados na hidrogenação dos alkenos	13
Tabela 3 – Aplicação de hidrogenação	14
Tabela 4 – vantagens e desvantagens dos reactores de hidrogenação	15
Tabela 5 – Composição dos produtos da unidade Arosolvan	20
Tabela 6 – Composição do refinado da unidade Arosolvan	21
Tabela 7 – Especificações exigidas ao hexano no mercado	23
Tabela 8 – Composição do hexano após o tratamento com argilas	23
Tabela 9 – Dimensão do reactor R-251	24
Tabela 10 – Especificações técnicas do refinado líquido	25
Tabela 11 – Composição da corrente de hidrogénio na alimentação	26
Tabela 12 – Especificações técnicas do catalisador	26
Tabela 13 – Constantes cinéticas e de adsorção envolvidas na equação 2	29
Tabela 14 – Constantes cinéticas e de adsorção envolvidas nas equações 2 a 8	30
Tabela 15 – Constantes cinéticas e de adsorção envolvidas nas equações 2 a 8	30
Tabela 16 – Concentração de olefinas e hidrogénio na mistura reaccional	32
Tabela 17 – Temperatura de condensação da mistura reaccional	33
Tabela 18 – Massa do catalisador e tempo espacial o R-251	39
Tabela 19 – Especificações da bomba de alimentação da carga	43
Tabela 20 – Resultados do dimensionamento do permutador de calor	49
Tabela 21 – Especificações do condensador total	52

NOMENCLATURA

ΔH_r – entalpia de reacção, J/mol	Q – Quantidade de calor transferida, J/s
ΔT_{ad} – Variação da temperatura adiabática da reacção, °C	R – Constante de gases perfeitos, m ³ .atm/(mol.K)
ΔT – força motriz, °C	Re – Número adicional de Reynolds
ΔT_{ln} – Força motriz em média logarítmica °C	r – velocidade de hidrogenação, mol/g.h
ε – Rugosidade	S – Centro activo
η – Eficiência da bomba	T – Temperatura de operação, K
μ_i – Viscosidade do componente i, kg/m.s	TK – Tanque de armazenamento do refinado
μ_w – Viscosidade do fluido junto à parede do tubo, kg/m.s	U – Coeficiente global de transferência de calor, W/(m ² °C)
ρ_i – Densidade do componente i	\dot{V} – Caudal volumétrico, m ³ /h
\emptyset – Porosidade do leito	W – Massa do catalisador, kg
τ – Tempo espacial, h	X – Conversão
v – velocidade superficial do fluido dentro dos tubos, m/s	Z – Altura do reactor, m
A – Área de transferência de calor, m ²	
A_R – Área do reactor de hidrogenação, m ²	
Ci_b – Concentração do componente i no seio reaccional, mol/L	
Cp_i – Capacidade calorífica do componente i, kJ/kg °C	
D_R – Diâmetro do reactor, m	
D_p – Diâmetro da partícula do catalisador, m	
dh – Diâmetro hidráulico, m	
d_i – Diâmetro interno do tubo, m	
d_e – Diâmetro externo do tubo, m	
E_a – Energia de activação, J/mol	
F_i – Caudal molar do componente i, mol/h	
F_t – Factor correctivo	
f_f – factor de sujeira	
f – Factor de fricção	
G – Velocidade superficial do fluido, m/h	
H – Altura manométrica, m	
h_0 – Altura da sucção da bomba, m	
hf – perda de carga associada à sucção da bomba, m	
hfD – Perda de carga associada ao recalque, m	
k – Constante cinética, mol/(g.h.atm ^{1.5})	
K_i – Constante de adsorção do componente i	
L – Altura do reactor ou comprimento dos tubos, m	
$LHSV$ – velocidade espacial do fluido, h ⁻¹	
M_i – Massa molecular do componente i, g/mol	
\dot{m} – Caudal mássico, kg/h	
P – Pressão de operação do reactor, atm	
P_i – Pressão parcial do componente i, atm	
P_{in} – Pressão do refinado à entrada da bomba, atm	
P_{out} – Pressão do refinado à entrada do reactor, atm	
P^{vapor} – Pressão de vapor do refinado, atm	
Pr – Número adimensional de Prandtl	

I. INTRODUÇÃO

A necessidade de preservar o meio ambiente e garantir o bem-estar dos consumidores, tem surgido como um catalisador para a criação e a oferta de produtos menos tóxicos e perigosos. Pela mesma razão, existe legislação governamental que exige rigorosas especificações aos produtos químicos a serem comercializados. Compostos aromáticos no diesel baixam o índice do cetano e, por conseguinte diminui a qualidade da ignição do combustível. Alcenos na gasolina promovem a formação de NO_x e CO. Desta forma, urge tecnologias que permitam às empresas manter os seus níveis competitivos e ao mesmo tempo proteger o ambiente. A necessidade de actualizar os processos de tratamento e purificação é crucial nestas perspectivas.

Hidrotratamento surgiu propositadamente para resolver os desafios associados à qualidade dos combustíveis e solventes, particularmente a partir do momento em que ocorreu um declínio significativo na procura do fuel óleo entre 1980 e 2000, necessitando a conversão de fracções pesadas do petróleo em destilados leves para serem posteriormente usados no transporte [1].

O hidrotatamento é um processo que continua a receber uma atenção crescente como tecnologia eficiente tanto na purificação dos solventes como na síntese de outros produtos químicos importantes para todas as indústrias químicas. O hidrotratamento é um conjunto de processos de hidrogenação catalítica aplicados em refinarias petrolíferas para saturar os hidrocarbonetos insaturados e remover compostos indesejados como enxofre, azoto, oxigénio e metais existentes nas várias correntes do petróleo.

Há muitos anos que a Refinaria do Porto enfrenta um sério desafio tecnológico associado à purificação do refinado. Este possui uma característica nefasta em termos comerciais, possuindo um cheiro desagradável devido ao seu elevado teor de olefinas. Existe uma unidade que utiliza argilas para saturar estas olefinas por polimerização. No entanto, os solventes tratados continuam a não possuir a qualidade adequada o que os torna pouco competitivos no mercado, uma vez que podem ser encontrados os mesmos solventes sem cheiro. O hexano, por exemplo, que é um dos constituintes do refinado e tem um grande potencial como solvente nas aplicações industriais perdeu a sua competitividade no mercado internacional durante a última década devido às melhorias introduzidas por outras empresas concorrentes como ConocoPhillips, ExxonMobil e Shell Chemicals nas suas unidades de purificação de solventes [2]. Por este motivo, actualmente, o refinado é enviado à unidade de

blending de gasolinas e/ou vendido para Air-Liquid de Estarreja para a produção de gases. Esta situação, profundamente inconveniente para a Refinaria do Porto, poderia ser resolvida de uma forma eficiente submetendo o refinado ao processo de hidrogenação catalítica, o que viria a melhorar não só a qualidade e a competitividade dos solventes no mercado mas também o aspecto ambiental.

II. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

A. HISTÓRIA DE HIDROGENAÇÃO

No início do século XX, o químico francês Paul Sabatier foi premiado com o Prémio Nobel pelos seus estudos de hidrogenação dos hidrocarbonetos insaturados. Desde então, a hidrogenação começou a ser um processo fundamental em grandes indústrias, como na produção de margarinas e em indústrias de lubrificantes, bem como uma ferramenta importante para numerosos processos de conversão química. Sabatier explorou quase o campo inteiro de sínteses catalíticas na química orgânica, investigando pessoalmente as várias centenas de reacções da hidrogenação e da desidrogenação, mostrando que diversos outros metais além do níquel possuem actividade catalítica. Estudou igualmente a hidratação catalítica e a desidratação, examinando a praticabilidade de reacções específicas e a actividade geral dos vários catalisadores [3].

Antigamente a hidrogenação catalítica dos aromáticos era realizada à custa das elevadas temperatura e pressão, permitindo obter um bom grau de saturação. Contudo, as reacções secundárias ocorriam com alguma extensão, como por exemplo o cracking com a respectiva produção de parafinas e isomerização [2].

Visto que a hidrogenação é uma reacção bastante exotérmica, mais recentemente foram desenvolvidos vários arranjos do reactor: Múltiplos leitos catalíticos com permutadores de calor entre leitos e respectivo arrefecimento das várias correntes de reacção; Reactores tubulares com o catalisador inserido no interior dos vários tubos sendo estes rodeados por um líquido de arrefecimento, com respectiva injeção de produto em determinados pontos com o intuito de efectuar um maior arrefecimento [2].

B. QUÍMICA E MECANISMO DE REACÇÃO

A hidrogenação é uma das reacções químicas aplicadas no processo de conversão de refinados do petróleo. É uma reacção, exotérmica, que ocorre entre o hidrogénio molecular (H_2), na presença de um catalisador metálico, e um composto orgânico insaturado (olefínico ou aromático).

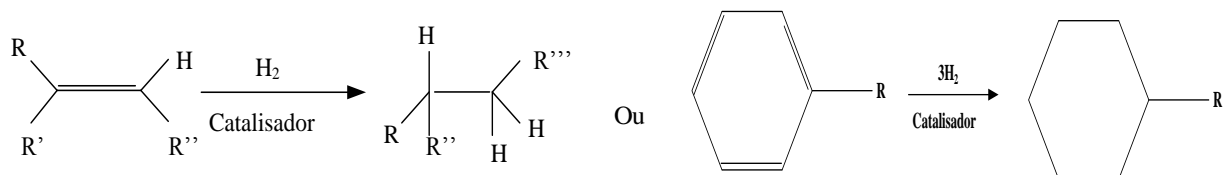
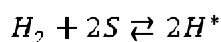


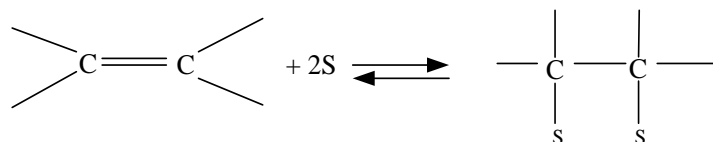
Figura 1: Exemplos de reacções de hidrogenação

O mecanismo da hidrogenação dos hidrocarbonetos insaturados foi proposto primeira vez por **Horiuti e Polanyi** em 1934 [4]. Os passos reaccionais são:

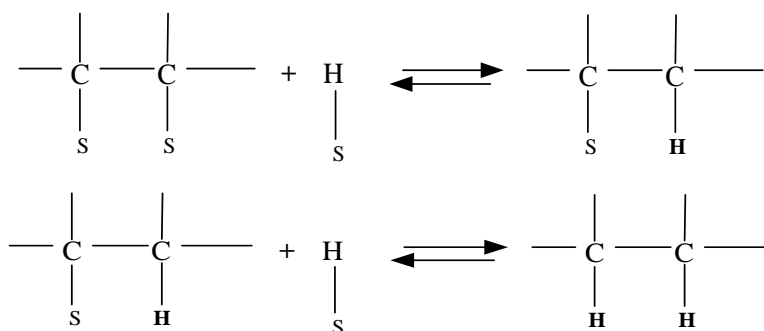
1. Adsorção e dissociação do hidrogénio molecular na superfície catalítica, gerando dois radicais activos de hidrogénio:



2. Adsorção e dissociação do hidrocarboneto



3. Reacção entre hidrogénio radicalar e hidrocarboneto radicalar, formando um composto saturado:



4. Dessorção dos produtos.

A velocidade relativa da formação do composto saturado (passo 3) depende da concentração do hidrogénio adsorvida e, desta forma, de todos os factores que influenciam a disponibilidade do hidrogénio na superfície catalítica tais como pressão parcial do hidrogénio, área superficial do catalisador, estrutura do metal, percentagem do metal no catalisador, tipo do suporte, temperatura, aditivos e características de difusão.

A hidrogenação catalítica, sendo uma reacção heterogénea, funciona com base nos princípios de transferência de massa (difusão) e adsorção. A eficiência da reacção vai depender fundamentalmente da velocidade de transferência de massa e da capacidade de adsorção dos reagentes pelo catalisador.

O ciclo catalítico comporta sete etapas consecutivas distintas como mostra na figura2;

- 1) Difusão externa (dos reagentes do seio da mistura reaccional até à superfície externa do catalisador)
- 2) Difusão interna (dos reagentes desde a superfície externa do catalisador até aos centros activos do catalisador)
- 3) Adsorção (dos reagentes nesses centros activos)
- 4) Reacção dos reagentes adsorvidos na superfície catalítica (convertendo-se em produtos adsorvidos)
- 5) Dessorção (dos produtos gerados)
- 6) Difusão interna (dos produtos desde os centros activos até á superfície externa do catalisador)
- 7) Difusão externa (dos produtos até ao seio da mistura reaccional)

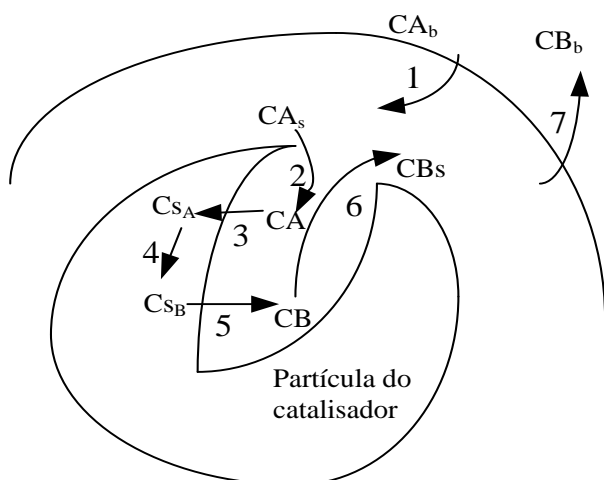


Figura 2: Esquema ilustrativa de um ciclo catalítico numa reacção heterogénea [5].

A velocidade global da reacção é igual à velocidade da etapa mais lenta do mecanismo apresentado anteriormente. Quando as etapas de difusão (1, 2, 6 e 7) são muito rápidas comparadas com as etapas das reacções (3, 4 e 5), as concentrações na vizinhança imediata dos centros activos são indistinguíveis daquelas no fluido reaccional. Nesta situação, as etapas da difusão não afectam a velocidade total da reacção.

Em contrapartida, se as etapas da reacção são mais rápidas que as da difusão, a transferência de massa já afecta a velocidade da reacção. Nos sistemas onde a difusão do fluido reaccional até à superfície catalítica ou às bocas de poros do catalisador afecta a velocidade, a alteração das condições de fluxo deve mudar a velocidade total da reacção.

Num catalisador poroso, a difusão dentro dos poros do catalisador pode ser o passo limitante. Nesta situação, a velocidade total não será afectada por condições de fluxo externas mesmo que a difusão afecte a velocidade total da reacção.

Para uma reacção irreversível limitada pela etapa de reacção superficial (passo 4), as leis cinéticas podem ser uma das seguintes:

Tabela 1: Leis cinéticas para uma reacção irreversível limitada pela reacção superficial [6].

Centro activo	Mecanismo do passo lento	Velocidade de reacção mol/g.s
Único	$A.S \rightarrow B.S$	$-r_{AW} = \frac{kP_A}{1 + K_A P_A + K_B P_B}$
Duplo	$A.S \rightarrow B.S + S$	$-r_{AW} = \frac{kP_A}{(1 + K_A P_A + K_B P_B)^2}$
	$A.S + B.S \rightarrow C.S + S$	$-r_{AW} = \frac{kP_A P_B}{(1 + K_A P_A + K_B P_B + K_C P_C)^2}$
Eley-Rideal	$A.S + B(g) \rightarrow C.S$	$-r_{AW} = \frac{kP_A P_B}{1 + K_A P_A + K_C P_C}$

O mecanismo Eley-Rideal pressupõe que apenas uma das moléculas é adsorvida e a outra reage com esta directamente sem ser adsorvida.

Geralmente estudos espectroscópicos são necessários para confirmar o mecanismo absoluto de uma reacção. No entanto, o desenvolvimento de vários mecanismos e da velocidade de etapas limitantes pode fornecer uma melhor introspecção para correlacionar os dados e desenvolver a lei cinética.

Efeito da temperatura sobre a velocidade da reacção:

A constante cinética da reacção, k , variará com a temperatura seguindo a lei de Arrhenius, ou seja, aumentando exponencialmente com a temperatura. Entretanto, como a adsorção é um processo exotérmico, a medida que aumenta a temperatura a constante de adsorção diminui. Desta forma, a altas temperaturas, o denominador das leis cinéticas referidas anteriormente aproxima-se da unidade.

C. CATALISADOR E SUPORTE**FUNÇÃO E TIPOS:**

Os catalisadores têm como função principal aumentar a velocidade da reacção. Não são consumidos apesar da sua actividade catalítica diminuir com o avanço da reacção. Podem ser homogéneos ou heterogéneos. No caso dos primeiros, estes formam com o meio reaccional uma única fase enquanto os segundos são normalmente sólidos e formam uma fase distinta com o meio reaccional. Devido às extensivas dificuldades na separação dos catalisadores homogéneos do meio reaccional, estes não são muito utilizados na indústria.

Os catalisadores comerciais frequentemente usados na hidrogenação incluem os metais, como Níquel, Cobre, Cobalto, Crómio, Zinco, Ferro e seus óxidos e o grupo da Platina (Paládio, Ródio, Ruténio, e própria Platina). Este último grupo é o mais activo, permitindo à reacção ocorrer em condições suaves com apenas uma pequena quantidade de catalisador. Devido ao seu elevado custo de aquisição e regeneração, estes catalisadores são usados apenas em casos especiais [6].

O níquel é o catalisador preferido na hidrogenação de vários grupos funcionais, mas apenas em situações onde temperatura e pressão altas não trazem desvantagens físicas ou químicas.

Cromato de cobre é usado para redução de ésteres para álcoois ou ácidos. Catalisadores de cobalto ou ferro, em presença de amônia, são utilizados na redução de compostos de cianeto (CN) a aminas primárias.

De notar que a hidrogenação ocorre na superfície do catalisador, sendo importante que este tenha uma grande superfície de contacto. Para conferir a actividade e selectividade adicional ou maior tempo de vida para os catalisadores, geralmente faz-se a combinação destes elementos com outros compostos. Esta combinação designa-se tecnicamente por

suportes ou suportados. Alumina (óxido de alumínio), kieselguhr e zeólitos (óxidos de silício e alumínio) são os principais suportes utilizados [7].

O critério da escolha de um catalisador baseia-se na sua selectividade inerente, mas o ajuste final é ditado por ensaios experimentais. A selecção envolve um estudo pormenorizado em condições análogas, visando a análise das reacções intermédias. Esta selectividade vai ditar qual o mecanismo reaccional preferencial imposto por cada catalisador [2].

A selecção do suporte catalítico depende também do tipo de reactor utilizado. Em reactores do tipo “slurry” requer-se a utilização do catalisador em pó suportado em carvão activado, enquanto que em leito fixo os catalisadores são suportados em alumina ou Kieselguhr. Carvão activado não é utilizado em reactores de leito fixo porque não tem resistência ao esmagamento (*crushing*) suficiente. Pode ser no entanto usado como suporte para grânulos do reactor de Trickle bed devido à baixa perda de carga. De notar que o carvão tem uma vantagem no que diz respeito à sua regeneração [4].

Há dois tipos de catalisadores suportados geralmente utilizados na indústria para a hidrogenação dos compostos aromáticos. O primeiro tipo é o conjunto de catalisadores sulfurados tais como Ni-Mo, Ni-W, Co-Mo em Al_2O_3 que são geralmente utilizados na hidro-refinação das cargas que contém quantidades apreciáveis de enxofre e azoto. Outro tipo do catalisador é o conjunto dos metais nobres suportados que têm sido utilizados para cargas essencialmente livres de enxofre e azoto [8].

DEACTIVAÇÃO DO CATALISADOR

A desactivação do catalisador ocorre devido aos fenómenos de envenenamento, incrustação (fouling) e transformações no estado sólido (por exemplo a sinterização).

O envenenamento ocorre devido à forte adsorção de impurezas da alimentação sobros centros activos do catalisador fazendo com que o número de centros activos por unidade de área diminua. O envenenamento do catalisador pode ser temporário ou permanente. Sendo temporário, é possível regenerar a actividade do catalisador enquanto ser permanente não se consegue regenerar a actividade catalítica excepto através do processo oxidativo.

Os compostos que geralmente envenenam o catalisador incluem S, Se, Te, P, As, Hg, N, Si, e Zn, haletos, Pb, NH_3 , CO. Em caso específico os metais do grupo 18 (Fe, Co, Ni, Ru,

Rh, Pd e Pt), são envenenados por compostos como N, P, As, Se, Te, Hg, Si e Cl. De notar que os compostos derivados de enxofre são os mais tóxicos para os catalisadores [5].

O efeito do veneno sobre a actividade do catalisador pode ser dividido em 3 comportamentos diferentes como mostram a figura 3;

1. Envenenamento não-selectivo, em que os centros activos são todos igualmente afectados
2. Envenenamento anti-selectivo, relativamente raro, em que os centros activos mais fracos são envenenados em primeiro lugar
3. Envenenamento selectivo, em que os centros activos mais activos são envenenados preferencialmente. Desta forma uma pequena quantidade do veneno pode provocar uma grande perda de actividade.

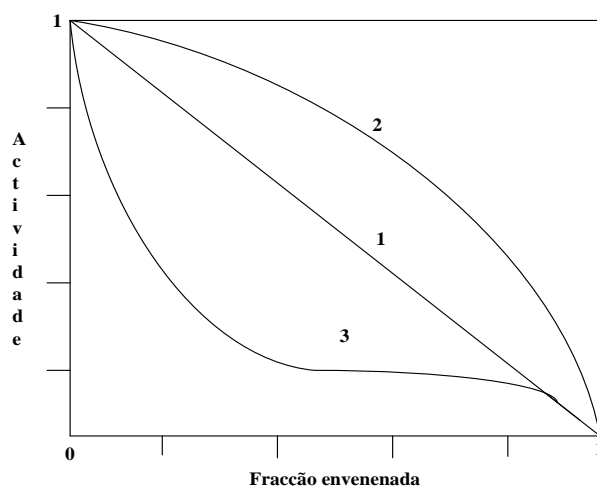


Figura3: Efeito do envenenamento sobre a actividade catalítica [5].

O processo de *fouling* refere-se aos fenómenos de deposição de coque e de materiais inorgânicos, usualmente metais e seus compostos, sobre os catalisadores, bloqueando os centros activos e/ou tapando a entrada dos poros. Além disso a acumulação de coque aumenta a queda de pressão nos reactores, factor que determina em muitos casos a paragem das operações tendo em vista a regeneração. O coque inclui substâncias carbonadas de estruturas diferentes que vão desde cristalinas (grafites) às amorfas [5].

Em relação aos fenómenos de transformações no estado sólido fala-se geralmente do processo de sinterização. Tanto o metal activo como o suporte podem sofrer este efeito a temperaturas elevadas. Este processo resulta em crescimento das partículas dos catalisadores e, portanto, em diminuição de área específica.

De uma forma global os tipos de desactivação do catalisador referidos vertem e feitos negativos sobre os processos industriais como [5].

- ✓ Diminuição da selectividade da reacção principal;
- ✓ Abaixamento da conversão devido à perda de actividade intrínseca do catalisador por diminuição da área activa e/ou do número de centros activos;
- ✓ Aumento de queda de pressão em reactores de leito fixo e má estabilidade das condições de fluidização nos leitos fluidizados;
- ✓ Má distribuição dos fluidos nos leitos fixos e perda de material nos leitos fluidizados.

D. EFEITOS DE TEMPERATURA E PRESSÃO SOBRE HIDROGENAÇÃO

TEMPERATURA:

A hidrogenação, sendo um processo exotérmico, é termodinamicamente favorecida pelas baixas temperaturas, mas por razões cinéticas recorre-se normalmente a temperaturas moderadamente elevadas, desde que estas permitam a obtenção de apenas produtos hidrogenados, anulando o efeito de reacções secundárias como isomerização, coqueamento e desidrogenação visto que estas últimas ocorrem à medida que se aumenta a temperatura.

O reactor ou os reactores da hidrogenação podem ser operados adiabática ou isotermicamente, equipados com o fluido de refrigeração externo ou interno. Os reactores adiabáticos são mais usados porque são geralmente mais baratos de construir e de operar do que um reactor isotérmico.

A diferença de temperatura entre o catalisador e o fluido reaccional sempre existe mesmo sem a limitação difusional. Para uma reacção adiabática as partículas do catalisador devem estar mais quentes que o fluido reaccional, pois esta diferença das temperaturas serve como a força motriz para a remoção do calor de reacção. Esta diferença de temperatura é geralmente pequena, entre alguns décimos de um grau a alguns graus centígrados. Quando a velocidade de reacção é extremamente elevada comparativamente à capacidade de remoção

do calor, a diferença da temperatura entre as partículas e o fluido pode tornar-se muito grande e pode ser igual ao acréscimo da temperatura adiabática da reacção (ΔT_{ad}) que é calculada da seguinte forma:

$$\Delta T_{ad} = (-\Delta H)_A C_A / \rho c_p \quad 1)$$

Onde ΔH_A é a entalpia da reacção, C_A a concentração inicial do reagente no fluido e ρc_p a sensibilidade calorífica por unidade do volume da mistura reaccional. O valor do acréscimo da temperatura adiabática deve ser sempre determinado. Quando o valor é pequeno, o efeito térmico é insignificante, mas para valores altos a remoção de calor torna-se mais exigente [9].

Na hidrogenação em fase gasosa é preferível que o reactor opere nas condições que garantam uma menor diferença de temperatura entre a mistura gasosa e o catalisador, tendo sempre um valor pelo menos 5°C, e 10°C, acima de seu ponto de condensação. É desejável impedir o contacto do líquido com o catalisador porque, devido à natureza exotérmica da reacção da hidrogenação, pode danificar o catalisador e resultar em formação de pontos quentes na superfície do catalisador, conduzindo possivelmente à sinterização (particularmente no caso dos catalisadores que contém o metal cobre), ou à desintegração das partículas do catalisador [10].

PRESSÃO

A pressão, tal como a temperatura, pode influir na velocidade da reacção e na posição de equilíbrio do sistema. Geralmente, ao aumentar a pressão aumenta a velocidade de reacção. Em sistemas, como é o caso, onde ocorre diminuição de volume durante a reacção, o aumento da pressão melhora o rendimento da reacção

E. HIDROGENAÇÃO DE ALCENOS

Encontram-se disponíveis comercialmente vários processos de hidrogenação catalítica de alkenos, mas apenas alguns destes são conduzidos em contínuo. Na refinaria de petróleo encontra-se normalmente o processo em contínuo, tratando misturas complexas em grande escala, em reactores de estado estacionário.

CONDIÇÕES TÍPICAS DE OPERAÇÃO

As condições típicas operacionais da hidrogenação de alkenos num catalisador de níquel são temperaturas entre os 50 e os 150 °C e pressões entre 5 a 10 atm. A quantidade do catalisador ronda 2 a 5 % baseada na quantidade dos reagentes a serem hidrogenados [8].

As condições de operação para catalisadores de metais nobres são tipicamente suaves, isto é, envolvem temperatura e pressão baixas.

As condições de operação para catalisadores sulfurados são mais severas. Por exemplo, a hidrogenação de uma mistura de octenos num reactor de leito fixo são 235 a 340 °C, 25 a 35 atm, a uma velocidade espacial (LHSV) de 1 a 2 h⁻¹ e uma razão molar de hidrogénio/alceno igual a 2 a 4 [8].

CATALISADOR E SUPORTE

Os catalisadores mais utilizados na hidrogenação dos alkenos incluem níquel (Ni/Al₂O₃ e Raney), metais nobres (Pd, Pt, Rh e Ru suportados em carvão ou alumina), e materiais sulfurados (Ni-Mo/Al₂O₃ e Co-Mo/Al₂O₃).

Os catalisadores de níquel sendo baratos são usados em tratamento dos reagentes relativamente puros, isto é, com baixas concentrações de compostos sulfurados e seus derivados.

Catalisadores dos metais nobres são preferidos na hidrogenação das moléculas contaminadas com elementos como haletos ou sulfuretos que envenenam de imediato o níquel mesmo em baixa quantidade. Os materiais sulfurados são usados nas condições em que a redução do teor de enxofre até a um valor pequeno se torna inviável [8].

Em termos dos suportes catalíticos, os mais aplicados são os compostos levemente ácidos como alumina e outros compostos básicos. Não podem ser usados compostos muito ácidos, pois caso contrário ocorreria polimerização ácida catalisada pelo suporte [4].

O paládio suportado em carbono ou alumina é usualmente o metal mais efectivo para a redução dos monoalcenos ou dialecnos às condições do ambiente em qualquer tipo de solventes e também para muitas reacções em fase gasosa [8].

Na tabela 2 encontra-se especificado o tipo de catalisador usado na hidrogenação dos alcenos:

Tabela 2: Catalisadores utilizados na hidrogenação dos alcenos [4].

Tipo de reacção	Catalisador	Percentagem do metal activo, wt%
Alceno → alceno	Pd/Al ₂ O ₃	Pd=0,03-0,4
	Ni/ Al ₂ O ₃	Ni=12-60
	Pt/ Al ₂ O ₃	Pt=0,1-2 preferido quando se pretende evitar a isomerização cis e trans
	Ni-W (sulfurados)	Composições variadas (resistentes ao enxofre)
	Ni	Raney níquel

DESACTIVAÇÃO CATALÍTICA

Os compostos tóxicos podem existir tanto na corrente de hidrogénio como na corrente de hidrocarbonetos. A corrente de hidrogénio pode arrastar compostos como monóxido de carbono (CO) e ácido sulfúrico (H₂S). O monóxido de carbono tem um efeito inibidor que apenas pode melhorar a selectividade caso a pouca disponibilidade do hidrogénio na superfície catalítica favoreça o mecanismo desejado. H₂S é um veneno progressivo [4].

Outro processo que geralmente ocorre na hidrogenação de olefinas é o coqueamento (coking). Este problema é resolvido através do tratamento com ar ou vapor a altas temperaturas seguido de hidrogénio. Este tratamento torna-se ineficiente caso o depósito comece a ganhar carácter grafítico.

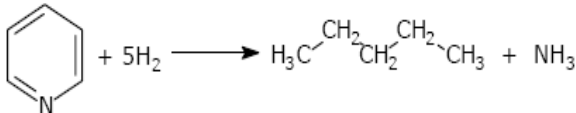
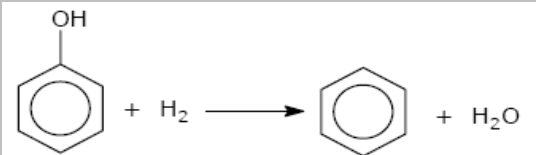
A polimerização também pode ocorrer nas condições ideais de hidrogenação. Os polímeros formados podem ser sólidos depositados e óleos pesados dependendo das condições de operação impostas e massa molecular dos hidrocarbonetos. Estes polímeros provocam efeito de entupimento (plugging) [4].

F. APLICAÇÃO DE HIDROGENAÇÃO

Nas refinarias do petróleo a hidrogenação é aplicada através do processo chamado hidrotratamento que tem como finalidade estabelecer os cortes do petróleo e melhorar a cor dos mesmos. Os cortes referidos são como gases, nafta, querosene, diesel, gasóleo, lubrificantes, parafinas, etc [7]

As reacções que geralmente ocorrem no processo de hidrogenação incluem: Remoção do enxofre através da hidrodessulfuração para formar H_2S , remoção do azoto na forma de NH_3 , hidrogenação de diolefinas e olefinas para parafinas ou nafténicos, hidrogenação de monoaromáticos e sua conversão em nafténicos para melhorar a qualidade de certos combustíveis, hidrogenação de aromáticos policíclicos de maneira a reter apenas um anel aromático na molécula ou se preferir todos os anéis podem ser saturados, remoção de oxigénio na forma de H_2O , decomposição e remoção dos organometálicos através da retenção destes metais no catalisador etc [11], como são exemplificados na tabela 3.

Tabela 3 – Aplicação de hidrogenação [7]

Contaminantes	Reacções
Mercaptanos	$R - SH + H_2 \rightarrow R - H + H_2S$
Sulfuretos	$R_1 - S - R_2 + 2H_2 \rightarrow R_1 - H + R_2 - H + H_2S$
Dissulfuretos	$R_1 - S - S - R_2 + 3H_2 \rightarrow R_1 - H + R_2 - H + 2H_2S$
Azoto	 $\text{Pyridine} + 5H_2 \rightarrow H_3C-CH_2-CH_2-CH_2-CH_3 + NH_3$
Oxigénio	 $\text{Phenol} + H_2 \rightarrow \text{Benzene} + H_2O$
Compostos clorados	$R-\underset{\text{Cl}}{\text{CH}_2} + H_2 \rightarrow R-CH_3 + HCl$ $HCl + NH_3 \rightarrow NH_4Cl$

G. COMPONENTES ESSENCIAIS DA UNIDADE DE HIDROGENAÇÃO

REACTOR DE HIDROGENAÇÃO

Os índices técnicos e económicos dos processos da hidrogenação associados à refinação de produtos de destilação do petróleo são determinados em grande parte pela eficiência de funcionamento dos reactores. Os reactores típicos utilizados em reacções de hidrogenação são de leito fixo ou Trickle bed (figura4). Estes reactores referem-se a sistemas multifásicos, nos quais o fluido reaccional escoia através de um enchimento de partículas ou grânulos catalíticos estacionários. O reactor de leito fixo é utilizado normalmente nas reacções em fase gasosa e o reactor Trickle bed nas reacções trifásicas.

As possíveis vantagens e desvantagens associados aos reactores referidos estão apresentadas na tabela 4:

Tabela 4– vantagens e desvantagens dos reactores de hidrogenação [12]

Reactores	Vantagens				Desvantagens
Leito fixo	Escoamento	PFR	favorece	alta	Alta resistência à difusão interna
	conversão				
	Queda de pressão baixa				Velocidade de transferência de massa e calor comparativamente baixa
	Boa mistura radial				Regeneração do catalisador pode requerer a paragem
Trickle bed	Alta carga do catalisador por unidade do volume do reactor				
	Escoamento	PFR	favorece	alta	Má distribuição da fase líquida
	conversão				
	Catalisadores com diâmetros grandes facilitam a separação				Molhagem parcial do catalisador
	Queda de pressão baixa				Má distribuição radial
	Não há problemas de inundação				Difícil controlo de temperatura para reacções altamente exotérmicas
	Alta carga do catalisador por unidade do volume do reactor				Baixa interacção entre líquido e gás baixa o coeficiente de transferencia de massa

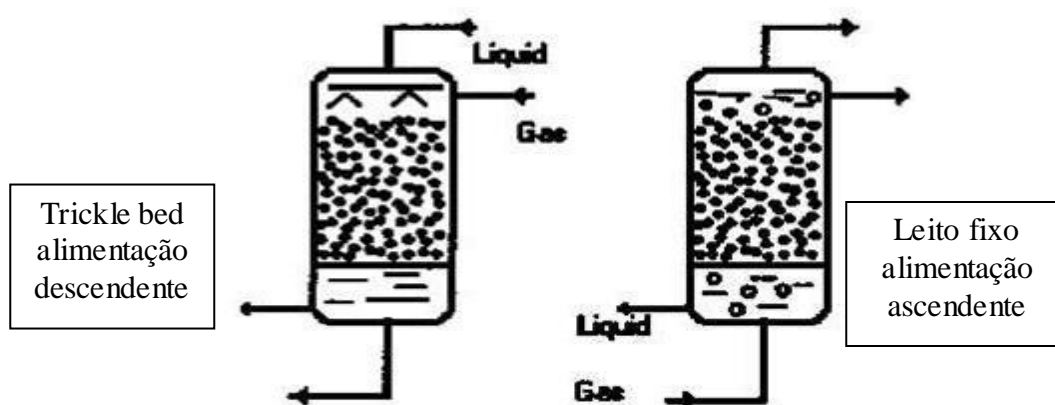


Figura 4: reactor de leito fixo e trickle bed

PERMUTADOR DE CALOR

Necessita-se este equipamento para aquecer e/ou arrefecer as correntes. Permite ajustar a temperatura da alimentação à temperatura da operação do reactor ou arrefecer os efluentes do reactor antes de entrar noutros equipamentos ou de seu armazenamento.

Os permutadores de calor mais utilizados nas indústrias químicas são do tipo carcaça e tubo (Shell and tube exchangers) (figura5). O parâmetro importante que os caracteriza é área de transferência de calor.

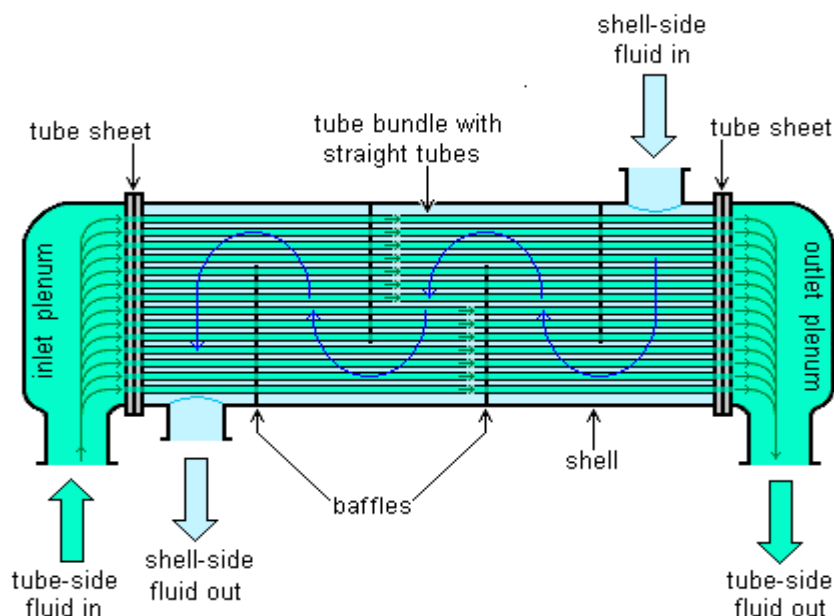


Figura 5: Permutador de calor do tipo carcaça e tubo

O dimensionamento deste equipamento inclui ainda a consideração das características dos tubos, nomeadamente número, comprimento e diâmetro externo, bem como a especificação do diâmetro da carcaça e do número de passagens na carcaça.

SISTEMA DE RECIRCULAÇÃO DE HIDROGÉNIO

É importante para suprimir a deposição do carbono no catalisador. Algum hidrogénio frio reciclado pode entrar na zona reaccional nos pontos intermediários, servindo como meio de absorção de calor na zona reaccional, fazendo com que o perfil da temperatura ao longo do reactor se mantenha constante [11].

BOMBAS

As bombas servem para transportar o fluido e funcionam com base no momento angular (transporte de energia) conferido pelo rotor ao fluido no interior da carcaça. Na escolha deste equipamento é necessário ter em conta o caudal e as propriedades do fluido a bombear, bem como a altura manométrica e a potência necessária para realizar a bombagem.

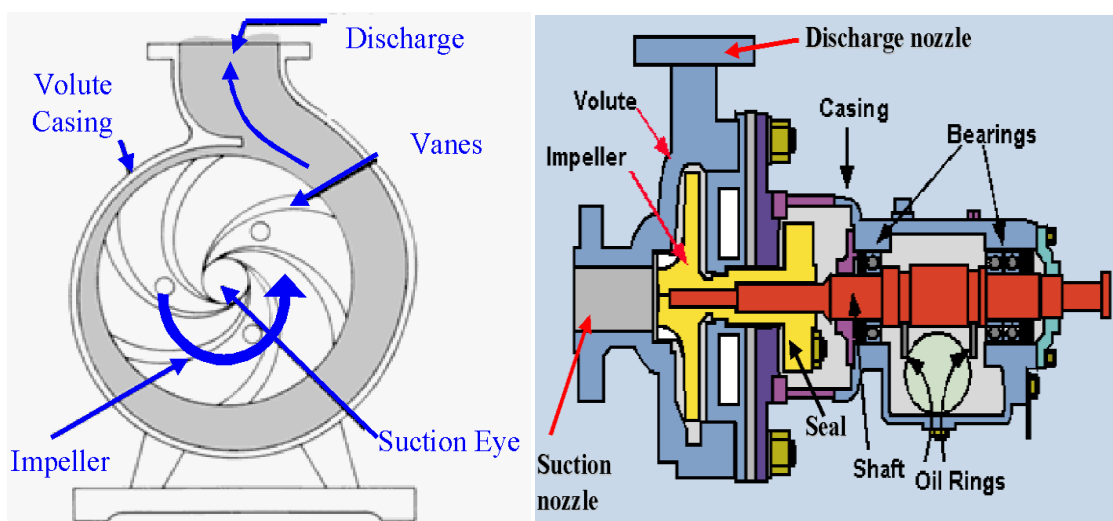


Figura 6: Bomba centrífuga [13].

Opta-se geralmente por uma bomba centrífuga (figura6), além de ser barata, é resistente à corrosão, permitindo assim bombear líquidos com uma gama extensa de propriedades com um baixo custo de manutenção.

A bomba centrífuga é uma peça de equipamento mais simples em qualquer unidade processual. É usada para converter a energia de uma turbina ou de um motor eléctrico primeiro em energia cinética e depois em pressão. A conversão de energia ocorre em virtude de duas partes da bomba chamadas rotor e difusor[13].

A velocidade do fluido dentro e à volta do **rotor** é maior que a velocidade do fluido à entrada e à saída da bomba e a pressão é mais baixa nos sítios onde a velocidade é mais alta. A pressão mínima à qual a bomba deve operar adequadamente tem que ser maior que a pressão do vapor do fluido, caso contrário o fluido vaporiza. A este fenómeno chama-se cavitação. Obviamente quanto maior a temperatura maior será a pressão do vapor e mais facilmente pode ocorrer esta situação [11].

Para prevenir o fenómeno de cavitação é necessário que a pressão na sucção da bomba seja suficientemente alta para que a pressão mínima em qualquer local dentro da bomba seja maior que a pressão do vapor. Esta pressão mínima requerida para a sucção da bomba é chamada NPSH e depende do desenho, tamanho do rotor e caudal. Para que a bomba funcione eficazmente o NPSH calculado deve ser superior ao valor fornecido pelo fabricante [11].

III. HIDROGENAÇÃO DO REFINADO

A. FÁBRICA DE AROMÁTICOS E SOLVENTES DA REFINARIA DO PORTO

Em Leça de Palmeira encontra-se uma refinaria petrolífera com cerca de 42 anos, denominada Petrogal. Neste complexo industrial encontram-se no seu conjunto cerca de 30 unidades processuais, sendo que as mais ligadas ao desdobramento do petróleo em diversos derivados estão distribuídos em quatro grandes fábricas; Combustíveis, Óleos Base, Aromáticos/Solventes e Lubrificantes. Nestas fábricas produzem-se respectivamente 3,7M t/ano de combustíveis, 0,15M t/ano de óleos base, 0,44M t/ano de aromáticos e solventes e 0,0465M t/ano de lubrificantes [14].

A fábrica de Aromáticos e solventes trata o reformado proveniente da fábrica de combustíveis, produzindo essencialmente benzeno, tolueno, para-xileno, orto-xileno e solventes aromáticos e alifáticos. Os produtos servem como matéria-prima para a indústria petroquímica e solventes de uso geral. Esta fábrica é constituída pelas seguintes unidades principais;

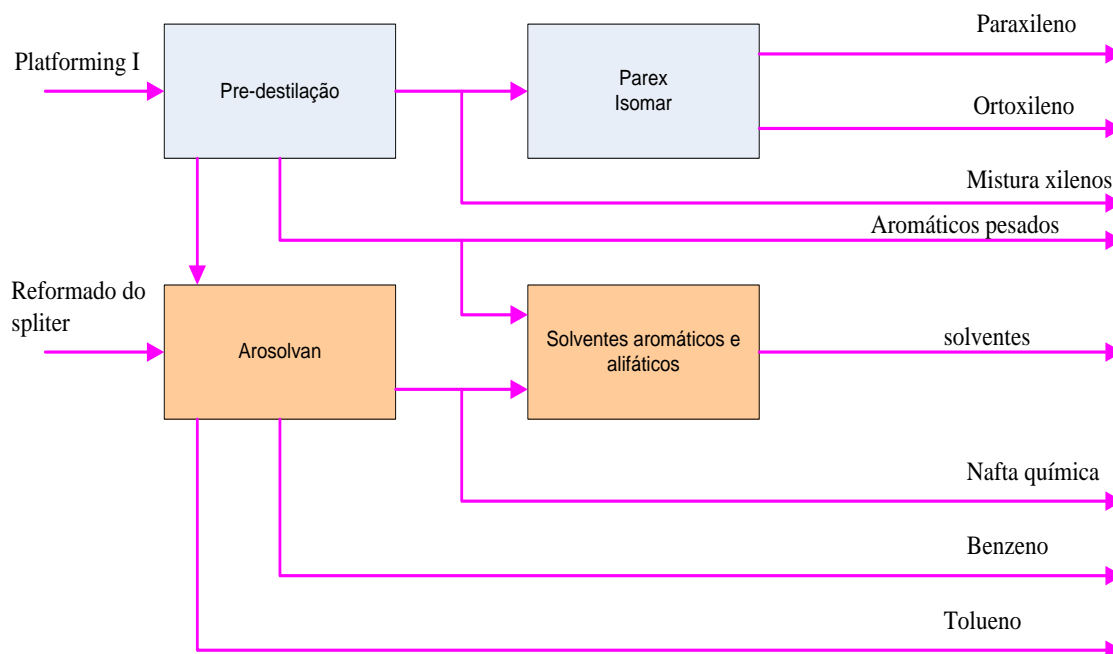


Figura 7: Diagrama processual da Fábrica de Aromáticos e solventes [14]

B. SOLVENTES A TRATAR

Os solventes que contêm as olefinas a ser removidas são os provenientes da Unidade Arosolvan (UN 200), ou seja, os designados de “refinado” e basicamente consistem em solventes alifáticos C6/C7.

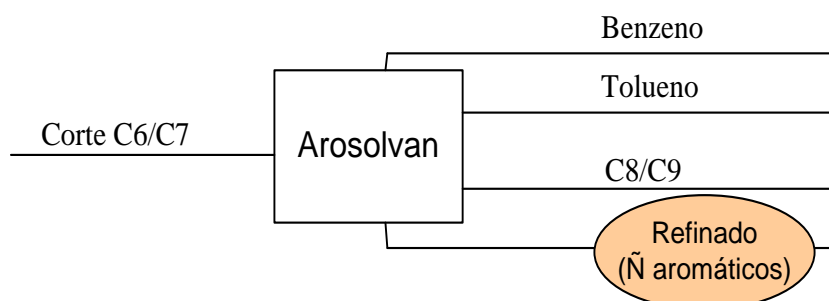


Figura 8: Representação esquemática da unidade Arosolvan [15].

Os componentes alifáticos são separados dos aromáticos por extracção líquido-líquido, usando como solventes a N-metil-2-pirrolidona (NMP) e o monoetilenoglicol (MEG). O extracto, após recuperação do solvente por destilação e lavagem com água, é submetido a uma destilação para obtenção do benzeno e o tolueno de elevada pureza. A corrente de refinado alifático, após lavagem com água, é usada na unidade de solventes para produção de solventes industriais alifáticos (hexano, heptano, solvente borracha, etc.) ou devolvida à Refinaria como componente de nafta química e gasolinas [14].

O efluente desta unidade contém os componentes apresentados na tabela 5.

Tabela 5– Composição dos produtos da unidade Arosolvan [16].

Componente	Percentage m (% m)
Benzeno	0,0124
Tolueno	0,1048
Aromático C8	0,0134
Aromático C9	0,0518
Não aromáticos (refinado)	99,8077
NMP	0,0099
MEG	<10 ppm

Dentro dos solventes não aromáticos (refinado), destacam-se vários compostos identificados na tabela 6;

Tabela 6– Composição do refinado da unidade Arosolvan [16].

	n-parafinas	i-parafinas	n-olefinas	i-olefinas	Ciclo-olefinas	Aromáticos	nafténicos
Total % (m/m)	27,3	63,93		2,34		0,14	6,31
Total % (v/v)	27,85	64,21		2,26		0,11	5,57
C5	5,36	3,59	0,07	0,16	--		0,75
C6	13,25	28,36	0,26	0,71	0,06	0,02	2,61
C7	6,52	22,47	0,15	0,59	0,03	0,12	1,86
C8	2,16	9,35	0,04	0,2	--		1,06
C9	--	0,16	--	--	---		0,02

C. UNIDADE DE REMOÇÃO DAS OLEFINAS

Entre todos os compostos apresentados na tabela 6 pretende-se sobretudo remover as olefinas que embora existam em pequenas quantidades afectam negativamente a qualidade dos solventes. Actualmente removem-se as olefinas numa unidade de polimerização. A hidrogenação é uma unidade alternativa que será estudada neste trabalho.

POLIMERIZAÇÃO CATALÍTICA

DESCRIÇÃO PROCESSUAL

O actual sistema de remoção das olefinas utiliza um reactor de leito fixo cheio com argilas. Estas últimas conseguem saturar as olefinas por polimerização. No entanto, tem-se verificado ser o processo muito ineficiente, não originando produtos com o grau de pureza desejado. Há sempre um grande arrastamento de olefinas pelo produto como se pode ver na **Tabela 8**.

Na figura 9 descreve-se o tratamento do refinado por polimerização. Pode-se verificar que o refinado proveniente da Unidade Arosolvan é separado em 3 fracções diferentes:

- O refinado leve que sai pelo topo da coluna de destilação T-502, contendo principalmente os componentes de ponto de ebulição abaixo do hexano;

- O produto de fundo da mesma coluna que posteriormente entra como alimentação à coluna T-503 para a obtenção de hexano;
- O produto de fundo da coluna T-503 contendo componentes com ponto de ebulição acima do hexano, sendo que, depois vão alimentar as colunas de destilação descontínua para posterior produção de SBP (solventes para a produção de borrachas) e heptano.

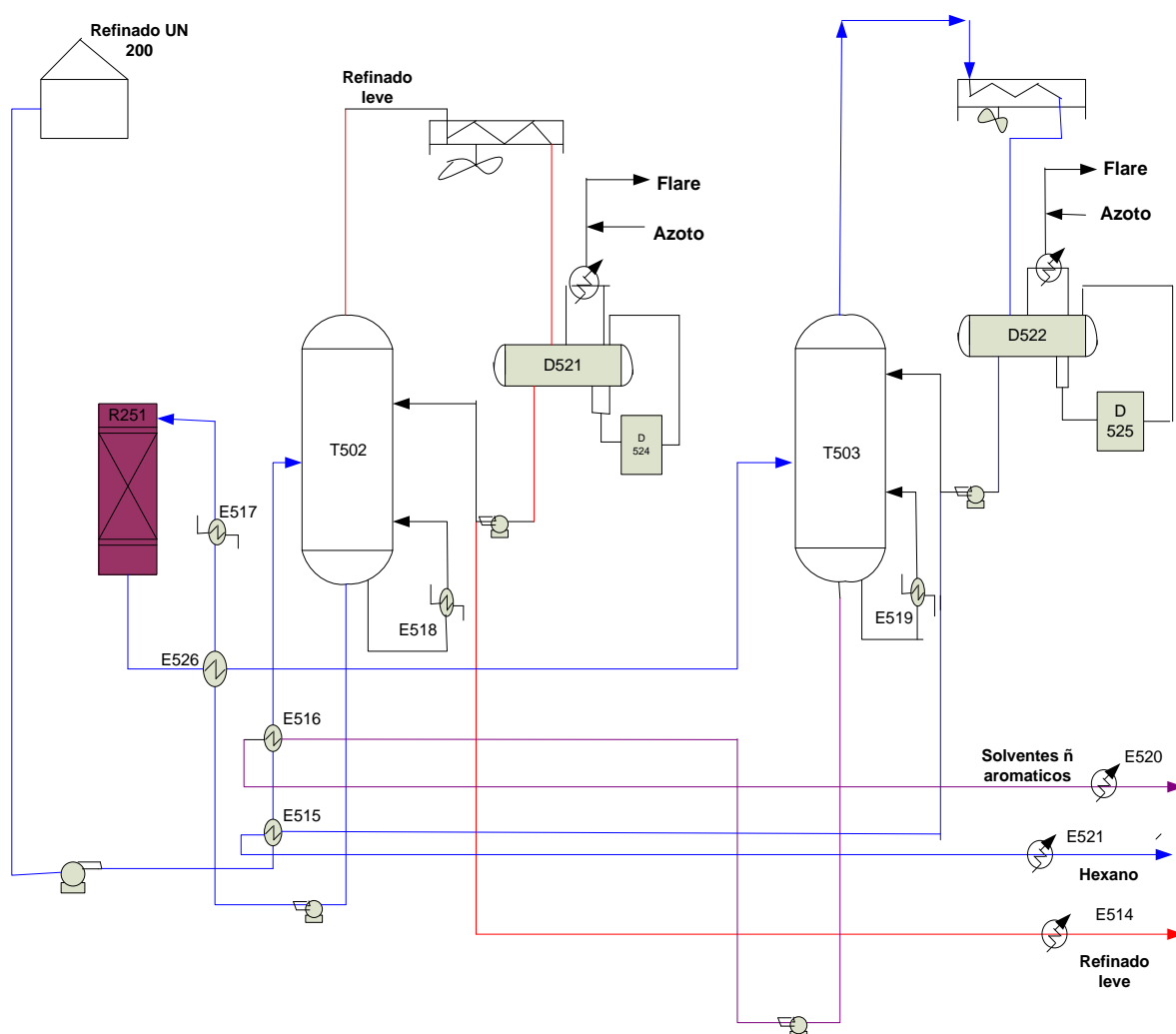


Figura 9: Sistema actual de remoção de olefinas [15].

ANÁLISE DA EFICIÊNCIA PROCESSUAL

Para melhor averiguar a eficiência do processo de polimerização na purificação dos solventes, procedeu-se à comparação das especificações dos solventes tratados com as especificações exigidas aos mesmos no mercado. Escolhendo o **hexano** como o componente de comparação, este deve apresentar as especificações descritas na tabela 7:

Tabela 7 – Especificações exigidas ao hexano no mercado [17].

Característica	Método	Limites
Densidade	ASTM D 4052	0,670/0,680
Destilação, °C	ASTM D 1078	
Ponto inicial		64 máx
Ponto seco		70 máx
Enxofre total, ppm	ASTM D 3961	5 máx
Índice de Kauri butanol	ASTM D 1133	28-34
Benzeno, ppm	GC	200 máx
n-hexano	GLC	37-49%
Nº bromo	ASTM D 1159	0,1 máx

Após o refinado passar pela unidade actual de purificação de solventes, o hexano apresenta as seguintes especificações técnicas:

Tabela 8– Composição do hexano após o tratamento com argilas [18]

Lote	Amostragem	Data da análise	Nº bromo	Ponto inicial (°C)	Ponto seco (°C)	Teor em benzeno (ppm)
TK849A	02750200	22/07/07	0,5(8)	63,9	68,8	195
	02876300	30/07/07	0,8(6)	64	72,8	198
	03485400	11/09/07	0,4(8)	64,1	71,6	208
	03487100	11/09/07	0,49	63,6	70,6	197
	03506600	13/09/07	0,36	63,2	69,9	179
	03742100	29/09/07	0,9(2)	64	69,6	179
TK849B	02520200	06/07/07	0,88	63,5	69,2	193
	02537500	07/07/07	0,4(9)	64,2	69,4	194
	02554900	09/07/07	0,4(7)	64,3	69,9	187
	02857700	29/07/07	0,8(9)	63,9	69,3	208
	02580500	30/07/07	0,9(8)	64	69,5	299
	03497200	12/09/07	0,4(1)	63,1	70,2	226

O **número bromo** é um parâmetro indicativo do grau de insaturação de olefinas. Quanto maior é o seu valor maior é a quantidade da olefina presente no produto. A partir das tabelas acima apresentadas, pode-se verificar que existe um grande desvio em termos do número bromo, isto é, *o número bromo do hexano tratado na Unidade de argilas é bastante superior ao das especificações do mercado*, o que mostra a ineficiência das argilas como meio catalítico no processo de polimerização e consequentemente na Unidade de purificação dos solventes.

As olefinas são monómeros vinílicos podendo sofrer polimerização em cadeia. Este tipo de reacção é caracterizado por três passos consecutivos: iniciação (produção de centros activos), propagação (adição de monómeros aos centros activos) e terminação (fim do crescimento de cadeia). As argilas actuam como iniciadores, gerando centros activos aos quais são adicionados as olefinas. A eficiência do processo depende da velocidade de polimerização que por sua vez vem em função dos passos reaccionais referidos. Não foi feita nenhuma análise relacionada com a ineficiência do processo de polimerização, mas pode dever-se ao domínio do passo de terminação sobre os outros passos.

HIDROGENAÇÃO CATALÍTICA

Mediante a ineficiência do processo de polimerização, em lugar de procurar otimizar as condições de operação deste processo, propõe-se, como alternativa, implementar uma unidade de hidrogenação catalítica. Pode ser feito ou através da substituição do leito catalítico do reactor **R-251** (*argilas por $Pd-S/\gamma-Al_2O_3$*) ou utilizando um reactor novo com uma dimensão diferente. Seja qual for a situação, o objectivo é maximizar o rendimento dos produtos hidrogenados.

ESPECIFICAÇÕES DO REACTOR R-251

O reactor R-251 tem as dimensões apresentadas na tabela 9:

Tabela 9 – Dimensão do reactor R-251 [19]

Parâmetro	Valor
Altura (m)	13,50
Diâmetro interno (m)	2,05

ESPECIFICAÇÕES DO REFINADO

Em termos do refinado, a sua composição química já foi descrita na **Tabela 6**. As especificações técnicas inerentes ao mesmo no estado líquido, são apresentadas na tabela 10:

Tabela 10 – Especificações técnicas do refinado líquido [17]

Parâmetro	Valor
Peso específico	0,675/0,715
Curva de destilação	
PI	66,2 °C
10%	73,1
30%	77,2
50%	81,9
70%	88,7
90%	101,8
PF	119,7
Benzeno (%m)	0,01
Nº bromo	8/9
Aromáticos (%v)	0,1
Enxofre ppm (máx)	1
Temperatura	20 °C
Pressão	1 atm

O refinado não tratado entrará no reactor com um elevado número bromo. É de esperar que depois do seu tratamento, o número bromo é reduzido até igualar o valor estipulado no mercado.

O enxofre é um composto indesejado numa reacção de hidrogenação devido à sua capacidade de envenenar o catalisador. A quantidade apresentada na tabela 10 é aceitável.

ESPECIFICAÇÕES DO HIDROGÉNIO

Em relação ao hidrogénio, este deverá entrar no reactor com a composição apresentada na tabela 11:

Tabela 11 – Composição da corrente de hidrogénio na alimentação [19]

Componente	% molar
Hidrogénio	85 mol%
Metano	3,3
Etano	4,1
Propano	4,0
Isobutano	1,3
n-butano	1,0
Isopentano	0,7
n-pentano	0,4
Pesados	0,2

ESPECIFICAÇÕES DO CATALISADOR

O catalisador a ser usado na hidrogenação do refinado, Pd-S/ γ -Al₂O₃, tem, de acordo com as especificações do fornecedor [20], as seguintes características:

Tabela 12 – Especificações técnicas do catalisador [20]

Parâmetro	Valor
Forma	100% esférica
Diâmetro, mm	0,50
Densidade bulk (kg/m³)	670
% Paládio	0,475
% de enxofre	0,22
Área específica do suporte (m²/g)	190
Porosidade, ϵ_p	0,644

IV. MODELAÇÃO E SIMULAÇÃO DA HIDROGENAÇÃO DO REFINADO

MODELAÇÃO:

A figura 10 esquematiza o reactor de hidrogenação a dimensionar neste trabalho. Pretende-se aqui determinar as condições operacionais do reactor que maximizem a conversão das olefinas em parafinas. Todo o cálculo de dimensionamento foi feito através de rotinas desenhadas em MATLAB no âmbito deste trabalho.

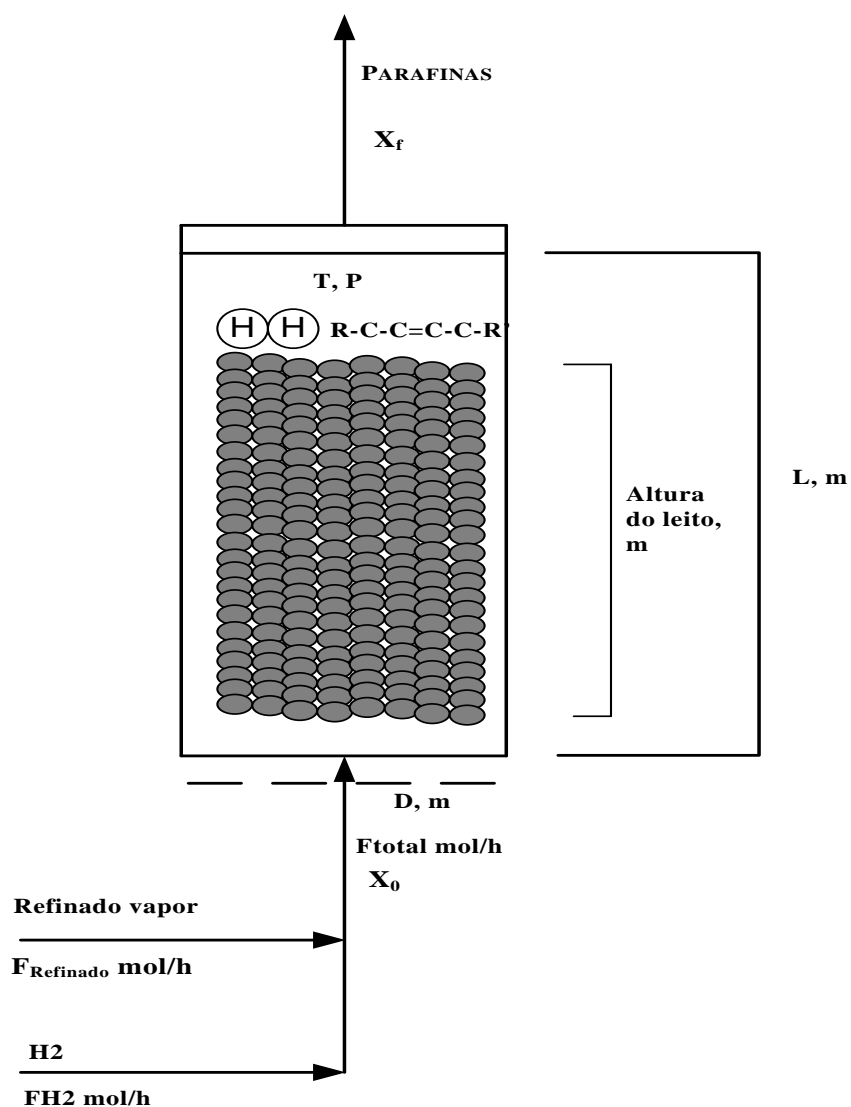


Figura 10: reactor de hidrogenação a dimensionar

No apêndice 5 encontra-se: o algoritmo de calculo; as equações; os resultados; e todos os códigos de programação do MATLAB aqui utilizados.

Para dimensionar o reactor e viabilizar a implementação de uma unidade de hidrogenação catalítica, é necessário conhecer o mecanismo e a cinética das reacções envolvidas. Sem estas informações torna-se impossível simular o comportamento global da hidrogenação do refinado, comprometendo desta forma a fiabilidade do projecto.

Perante a falta de dados experimentais, e face à impossibilidade de realizar experiências laboratoriais nos locais de trabalho, o desenvolvimento deste estudo foi baseado literalmente em informações e dados cinéticos descritos em dois artigos científicos sobre a hidrogenação de olefinas [20] (ver Anexo A e B).

Estes artigos relatam uma investigação realizada sobre a hidrogenação em fase gasosa das olefinas C6 a C9 na presença dos aromáticos (benzeno, tolueno e xileno) num catalisador de sulfureto de paládio suportado em alumina (Pd-S/ γ -Al₂O₃). A investigação foi realizada à pressão atmosférica e a três temperaturas diferentes (40, 60 e 80 °C), usando um catalisador do diâmetro situado entre 0,25 e 0,50 mm onde se verificou a ausência das limitações difusionais. Estudou-se também a hidrogenação de três isómeros do hexeno (4-metilpenteno-2, 2-metilpenteno-1 e 2-metilpenteno-2).

Entre as várias observações e conclusões registadas salientam-se:

- ✓ Os aromáticos não são hidrogenados apenas são adsorvidos nos centros activos do catalisador;
- ✓ Não se verifica a ocorrência da isomerização de esqueletos da cadeia nas condições da experiência, tendo havido apenas uma migração da ligação dupla ao longo da cadeia principal;
- ✓ Verificou-se ausência de reacções de inibição por parte dos produtos.

A. MODELOS CINÉTICOS

O trabalho descrito nos artigos mencionados estabelece um conjunto de equações cinéticas com o qual é possível descrever o comportamento global da hidrogenação do refinado.

- ✓ Velocidade da hidrogenação das olefinas lineares C5-C9

$$r = \frac{k P_{olf} P_{H_2}}{P_{H_2}^{0.5} + K_1 P_{olf} P_{H_2}^{0.5} + K_2 P_{olf} + K_b P_b + K_t P_t} \text{ em } \frac{\text{mol}}{\text{g.h}} \quad 2)$$

Onde os P_i são pressões parciais dos componentes envolvidos na reacção, k a constante cinética e K_i constantes cinética e de adsorção, tendo apenas K_2 como a constante de dessorção. Estas últimas são apresentadas na tabela 13:

Tabela 13: Constantes cinéticas e de adsorção envolvidas na equação 2 [20]

	Constante cinética	Constantes de adsorção e dessorção			
T/°C	k	K1	K2	Kb	Kt
	mol/(g.h .atm ^{1.5})	atm ⁻¹		atm ^{-0.5}	
40	1,866	5,380	19,025	84,152	139,918
60	1,968	3,101	1,892	35,332	64,423
80	2,070	1,905	0,245	16,408	32,513
Ea/ J/mol	9600	-----	-----	-----	-----
ΔHr, J/mol	-----	-71100	9200	-31100	-28400

- ✓ Cinética da hidrogenação dos isómeros do hexeno

$$r_{4-MP-2} = \frac{(k_1 P_1 + k_2 P_2 + k_3 P_3) P_{H_2}}{M_1 + M_2} \text{ em } \frac{\text{mol}}{\text{g.h}} \quad 3)$$

- ✓ Cinética da hidrogenação e isomerização em simultâneo dos isómeros do hexeno

$$r_{4-MP-2} = \frac{(K_{10} P_2 - K_{11} P_1) P_{H_2}^{0.5} - k_1 P_1 P_{H_2}}{M_1 + M_2} \text{ em } \frac{\text{mol}}{\text{g.h}} \quad 4)$$

$$r_{2-MP-2} = \frac{(K_{11} P_1 - K_{10} P_2) P_{H_2}^{0.5} - k_2 P_2 P_{H_2} - (K_{12} P_2 - K_{13} P_3) P_{H_2}^{0.5}}{M_1 + M_2} \text{ em } \frac{\text{mol}}{\text{g.h}} \quad 5)$$

$$r_{2-MP-1} = \frac{(K_{12} P_2 - K_{13} P_3) P_{H_2}^{0.5} - k_3 P_3 P_{H_2}}{M_1 + M_2} \text{ em } \frac{\text{mol}}{\text{g.h}} \quad 6)$$

Com

$$M1 = P_{H_2}^{0.5} + (K_4 P_1 + K_5 P_2 + K_6 P_3) P_{H_2}^{0.5} \quad 7)$$

$$M2 = K_7 P_1 + K_8 P_2 + K_9 P_3 + K_b P_b + K_t P_t \quad 8)$$

As constantes de cinética e de adsorção envolvidas nas equações 2) a 8) são apresentadas nas tabelas 14 e 15:

Tabela 14: Constantes cinéticas e de adsorção envolvidas nas equações 2 a 8 [20]

T/°C	k1 .10 ²	k2.10 ²	k3.10 ²	K4	K5	K6
	mol/(g.h.gPa ^{1.5})			gPa ⁻¹		
40	0,059	0,043	0,087	0,038	0,016	0,038
60	0,098	0,07	0,11	0,038	0,02	0,038
80	0,15	0,11	0,15	0,038	0,025	0,038
Ea/ J/mol	21700	20900	17100	-----	-----	-----
ΔHr J/mol	-----	-----	-----	0	10000	10000

Tabela 15: Constantes cinéticas e de adsorção envolvidas nas equações 2 a 8 [20]

T/°C	k10×100	k11×100	k12×100	k13×100	Kb	Kt
	mol/(g.h.gPa ^{1.5})				gPa ^{-0.5}	
40	0,67	3	0,53	1,7	1,9	3,9
60	0,87	3,5	0,77	2,6	2	3,9
80	0,1	4,1	1,1	3,7	2	3,9
Ea/ J/mol	11700	7500	16300	17100	-----	-----
ΔHr J/mol	-----	-----	-----	-----	1300	0

B. MODELO DO REACTOR

Em relação ao modelo do reactor, descrevem-se abaixo os balanços mássicos, energéticos e de momento usados. Como o reactor é de leito fixo, no seu dimensionamento podem ser usados os seguintes modelos;

- Pseudo homogéneo (PH1), que assume o escoamento do fluido do tipo pistão, PFR ($L \geq 50 D_p$ e $D \geq 10 D_p$)
- Heterogéneos (HT1 e HT2) que acrescenta ao modelo PH1 a hipótese da existência de limitações difusionais internas e externas.

SIMULAÇÃO:

A. HIPÓTESES ASSUMIDAS

Para o dimensionamento do reactor, assumiram-se várias hipóteses;

- ✓ Modelo apresentado nos artigos válido às condições de operação do reactor de hidrogenação do refinado (460K e 2 atm);
- ✓ A velocidade de hidrogenação das n-olefinas é descrita pela equação 2);
- ✓ A velocidade de hidrogenação das i-olefinas é descrita pelas equações 3) e 4);
- ✓ Ausência das limitações difusionais;
- ✓ Modelo do reactor, escoamento do tipo pistão (PH1);
- ✓ A mistura gasosa tem um comportamento não muito longe do ideal;
- ✓ O sistema opera em condições de estado estacionário;
- ✓ Devido à complexidade do cálculo do dimensionamento, assume-se que a perda de carga é desprezável.

B. BALANÇOS MÁSSICOS, ENERGÉTICOS E DE MOMENTO

Com base nas hipóteses assumidas e considerando que as suas condições de validade impostas são cumpridas escreveram-se as equações dos balanços da seguinte forma;

❖ Reacções de hidrogenação envolvidas:



❖ Equação final do balanço de massa para n-olefinas;

$$\frac{dX_{n-olf}}{dz} = \frac{r_1(1-\phi)\rho_{cat}A_R}{F_{n-olef}} \quad 11)$$

❖ Equação final do balanço de massa para i-olefinas;

$$\frac{dX_{i-olf}}{dz} = \frac{r_2(1-\phi)\rho_{cat}A_R}{F_{i-olef}} \quad 12)$$

❖ Equação final do balanço de massa para hidrogénio;

$$\frac{dX_{H_2}}{dz} = \frac{(r_1+r_2)(1-\phi)\rho_{cat}A_R}{F_{H_2}} \quad 13)$$

❖ Equação final do balanço energético para um reactor adiabático;

$$\frac{\partial T}{\partial z} = \sum \frac{r_i(-\Delta H r_i^T)(1-\phi)\rho_{cat}A_R}{F_i(\sum \Theta_i C_{pi} + x\Delta C_p)} \quad (14)$$

❖ Equação de Ergun para o cálculo de perdas de carga

$$\frac{\partial P}{\partial z} = - \frac{(1-\phi)G(1+\varepsilon x)}{\rho_0\left(\frac{P}{P_0}\right)\left(\frac{T_0}{T}\right)gd_p} \left[\frac{150\mu(1-\phi)}{d_p} + 1.75G \right] \quad (15)$$

Onde

$$G = \frac{v_0}{A_R} \quad (16)$$

$$\phi = 0.38 + 0.073 \left(1 + \frac{\left(\frac{D_R}{d_p} - 2 \right)^2}{\frac{D_R^2}{d_p^2}} \right) \quad (17)$$

O dimensionamento do reactor poderá ser feito através da resolução simultânea das três equações diferenciais (11 ou 12, 14 e 15) apresentadas.

C. TRATAMENTO DE DADOS

A composição de olefinas e hidrogénio na mistura reaccional depende muito da razão molar de alimentação. Para uma razão molar unitária e um caudal do refinado de 250 ton/dia, a composição da mistura reaccional é apresentada na tabela 16:

Tabela 16 – Concentração de olefinas e hidrogénio na mistura reaccional

	Composição do refinado	Composição da mistura
i-parafinas	0,6393	0,3197
n-parafinas	0,273	0,1365
nafténicos	0,0631	0,0316
i-olefinas	0,0182	0,0091
n-olefinas	0,0052	0,0026
aromáticos	0,0014	0,0007
Composição do hidrogénio		
hidrogénio	0,8500	0,4250
isoparafinas leves	0,0200	0,0100
n-parafinas leves	0,1300	0,0650
	Total	1,000

D. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Todos os resultados apresentados nesta secção foram obtidos a partir da simulação feita a um reactor isotérmico e outro adiabático. Os parâmetros de optimização considerados na simulação foram: Pressão e temperatura de alimentação (P_0, T_0) e a razão molar de alimentação ($\text{mol}_{\text{H}_2}/\text{mol}_{\text{refinado}}$). O objectivo principal é encontrar uma combinação correcta destes parâmetros de modo a aumentar a conversão das olefinas.

Na optimização paramétrica do reactor foram tidos em conta os seguintes factores:

- ❖ A temperatura e pressão de alimentação foram escolhidas para garantir que a mistura esteja em fase gasosa. Para isso, foi necessário calcular, a uma determinada pressão, a temperatura de condensação da mistura reaccional em função da pressão. Esta foi estimada utilizando a equação de estado de Peng Robinson (*ver anexo C*). Os resultados são apresentados na tabela 17:

Tabela 17 – Temperatura de condensação da mistura reaccional

Pressão, atm	Temperatura de condensação, K
1	357,81
5	419,39
8	442,11
10	453,80
15	476,63
20	494,07
30	519,33

Se se optar, por exemplo, por trabalhar a uma pressão de 1 atm, deve-se impor ao reactor uma temperatura de operação superior a 357,81 K.

- ❖ A razão molar da alimentação deve ter um valor que mantenha as olefinas como reagentes limitantes.

Efeito da razão molar, pressão e temperatura de alimentação sobre a conversão

Para facilitar o dimensionamento do reactor, estudou-se o efeito de vários parâmetros de optimização citados anteriormente sobre a conversão no reactor R-251 ($D=2,05$ m e $L=13,5$ m) operado adiabática ou isotermicamente.

A. Efeito da razão molar de alimentação sobre a conversão:

Para saber qual a razão molar óptima da alimentação, simulou-se o efeito deste parâmetro sobre a conversão, mantendo todos os outros parâmetros fixos (temperatura de alimentação 460 K, pressão 1 atm, ϕ 0,5 mm).

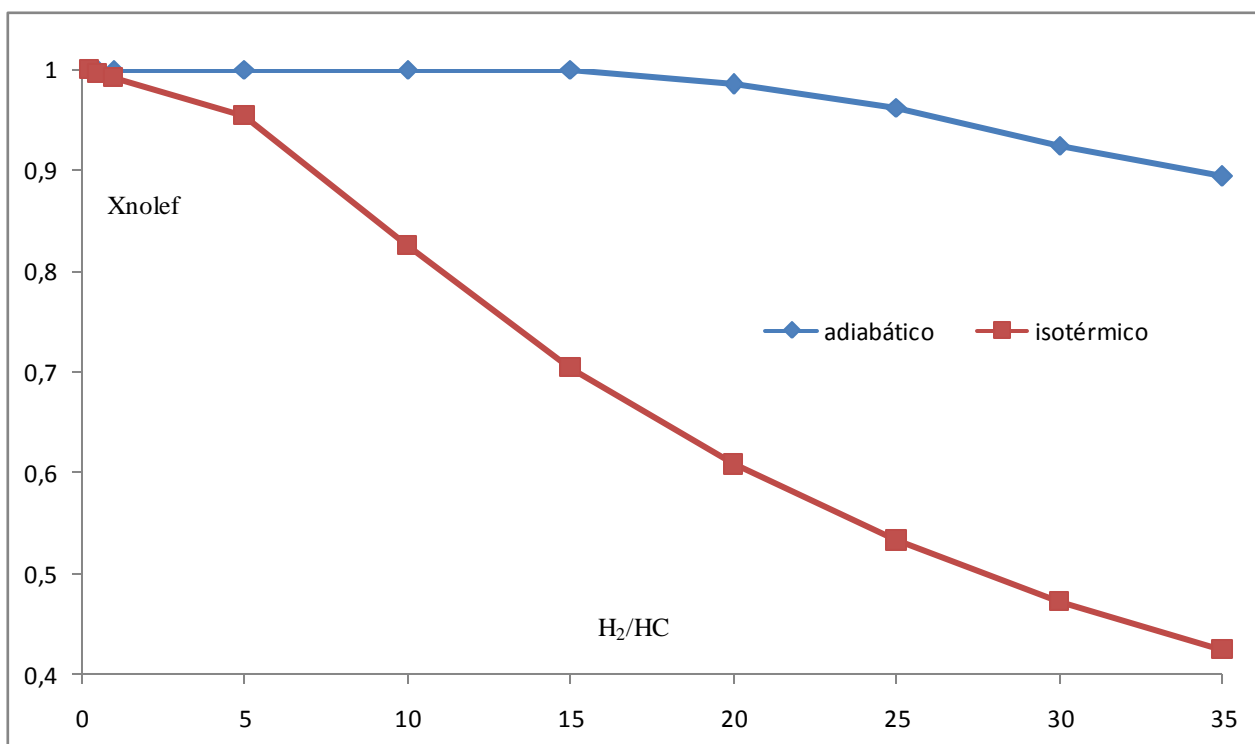


Figura 11: Efeito da razão molar de alimentação sobre a conversão de n-olefinas

A razão molar de alimentação define a proporção entre a quantidade de hidrogénio e refinado a entrar no reactor. Como se trata de uma reacção heterogénea, o excesso do hidrogénio na mistura reaccional acaba por baixar a possibilidade de adsorção das olefinas e posteriormente a velocidade de hidrogenação. Este é o motivo pelo qual o aumento da razão molar diminui a conversão. A figura 11 confirma este pressuposto quer numa operação adiabática quer numa isotérmica, pelo que se deve escolher um valor baixo possível na

modelação e simulação. Neste trabalho optou-se por utilizar a razão molar de alimentação igual à unidade.

B. Efeito da temperatura de alimentação sobre a conversão:

Teoricamente, espera-se que, para uma determinada pressão do reactor, por exemplo 1 atm, mantendo constantes todos os outros parâmetros, mudar a temperatura da alimentação maximizará a conversão. O resultado apresentado na figura 12 vem de acordo com este pressuposto.

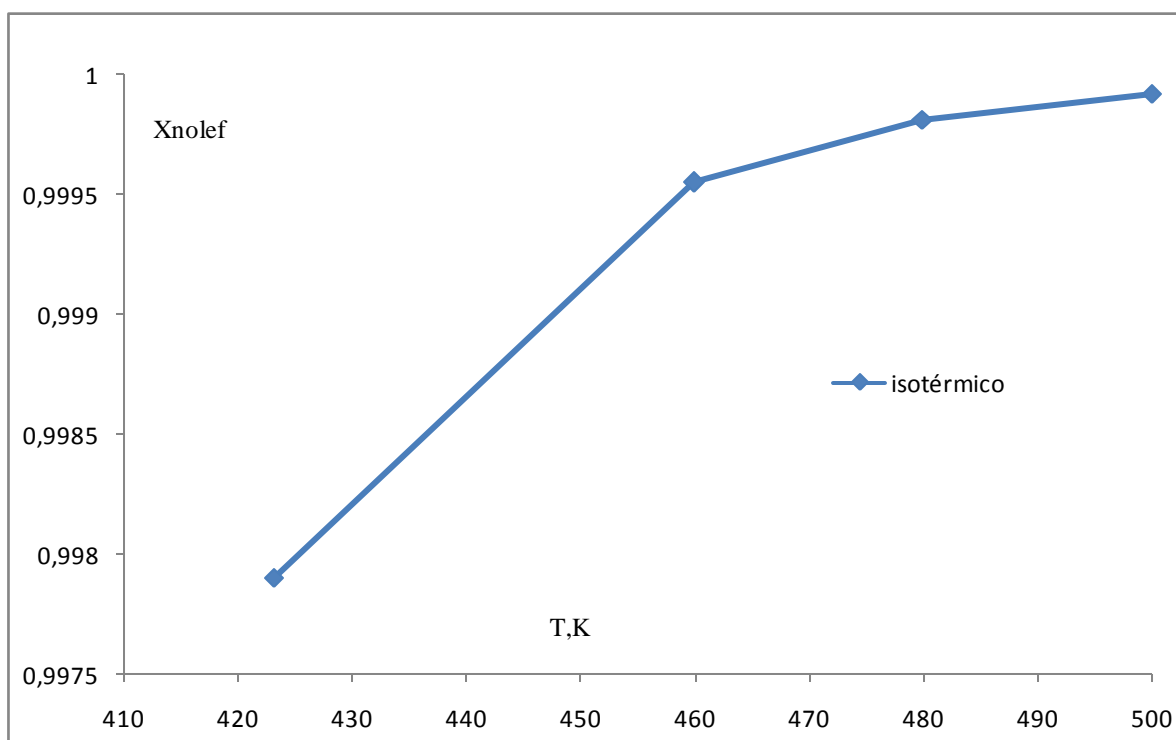


Figura 12: Efeito da temperatura de alimentação sobre a conversão num reactor isotérmico

C. Efeito da pressão de alimentação sobre a conversão:

Na figura 13 encontra-se apresentado o resultado inerente ao efeito da pressão sobre a conversão de i-olefinas. O resultado evidencia um efeito positivo da pressão sobre a conversão. Este resultado está de acordo com o esperado, uma vez que aumentando a pressão do reactor conduz ao aumento das pressões parciais dos componentes existentes na mistura reaccional e posteriormente da velocidade de hidrogenação.

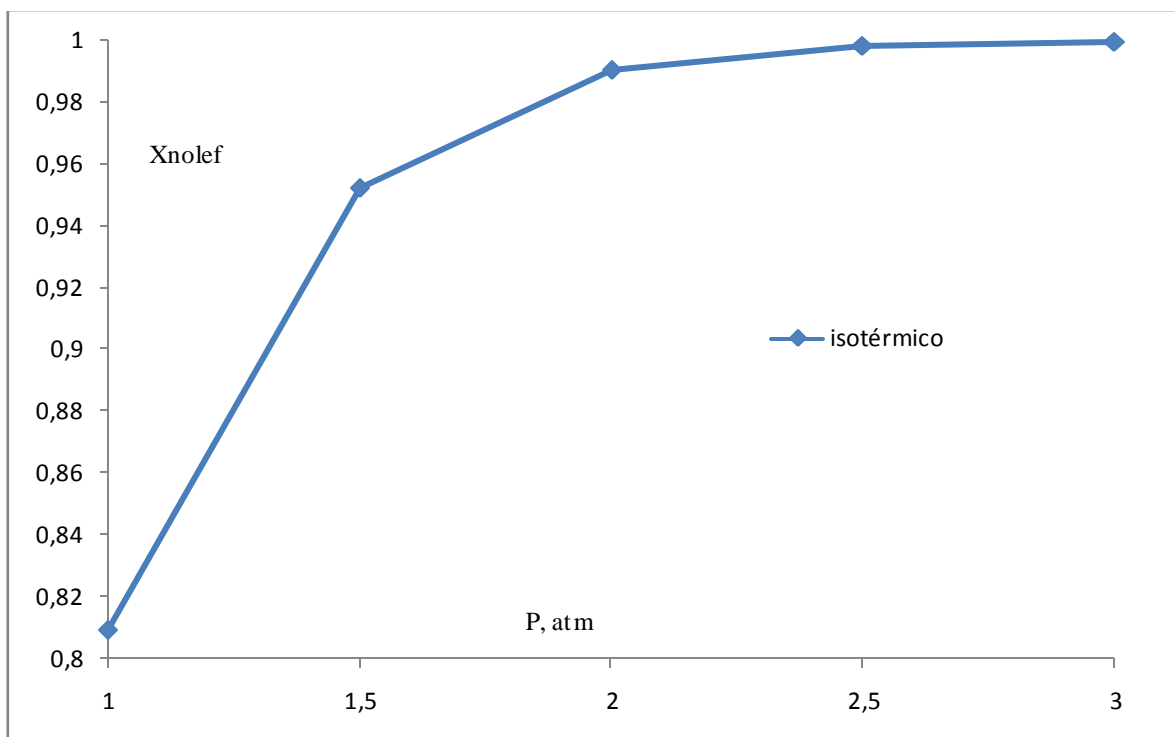


Figura 13: Efeito da pressão sobre a conversão num reactor isotérmico

HIDROGENAÇÃO DE N-OLEFINAS

Com base nos resultados acima apresentados, simulou-se então o comportamento global da hidrogenação do refinado no reactor R-251 em operação adiabática e isotérmica, obtendo-se os perfis de conversão, temperatura e outros resultados apresentados abaixo.

REACTOR ADIABÁTICO

Num sistema adiabático a temperatura da reacção vai variar ao longo do reactor. Sendo a hidrogenação uma reacção exotérmica a temperatura vai aumentar. Espera-se que a temperatura da hidrogenação das olefinas não aumente muito ao longo do reactor visto que a quantidade de olefinas a tratar é muito pequena.

Perfis de temperatura e conversão ao longo do reactor

O perfil da temperatura de hidrogenação de n-olefinas no reactor em operação adiabática é apresentado na figura 14.

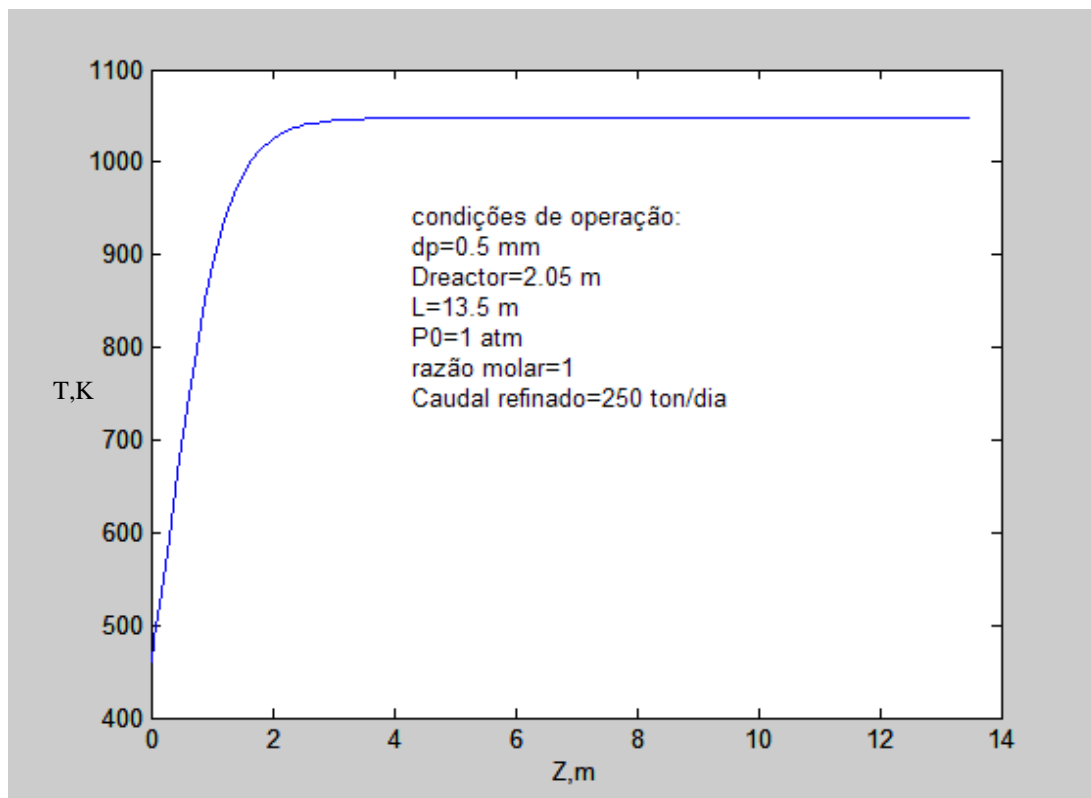


Figura 14: Perfil da temperatura no reactor R-251 adiabático

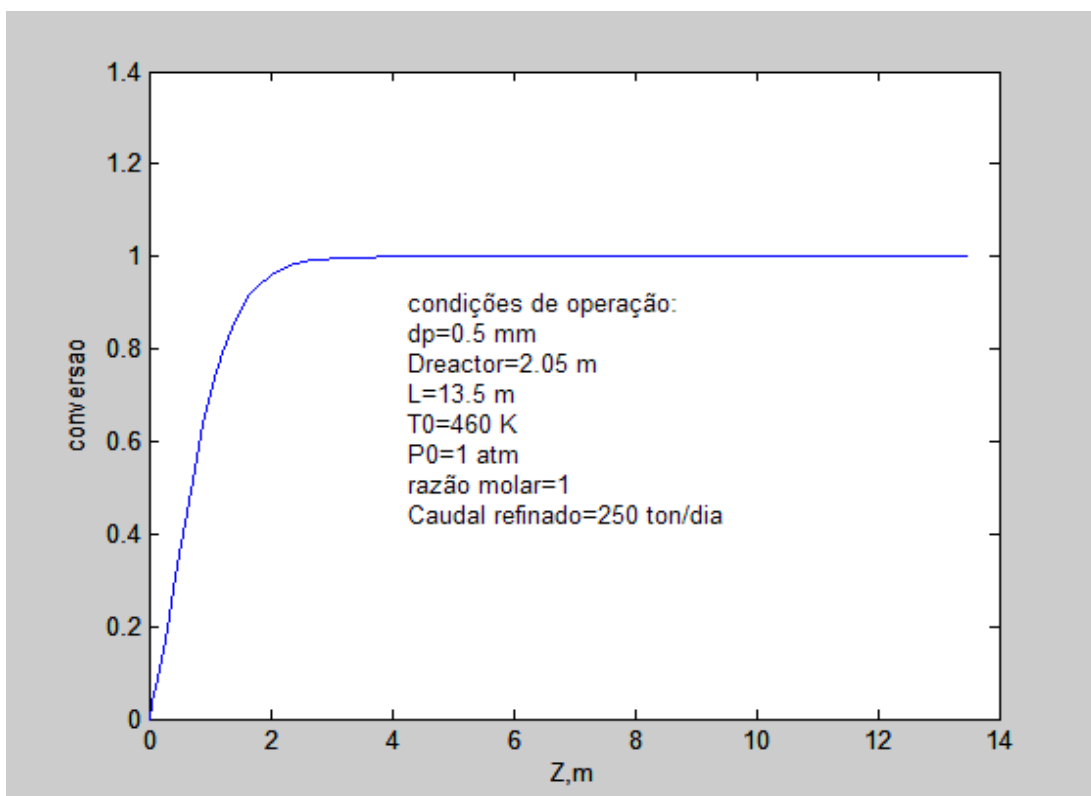


Figura 15: Conversão de n-olefinas no reactor R-251 adiabático

A figura 15 indica que nas condições de operação impostas, se consegue saturar completamente as n-olefinas utilizando apenas cerca de um quarto do comprimento total do reactor. No entanto a saturação completa desta família de hidrocarbonetos é acompanhada pelo aumento excessivo da temperatura da reacção como mostra a figura 14. Apesar do perfil de temperatura estar de acordo com o esperado, o valor máximo da temperatura atingido no reactor não é esperado uma vez que a quantidade das olefinas a tratar é muito pequena e a entalpia de hidrogenação anda apenas à volta de -57 kJ/mol (valor calculado).

Face a este resultado desesperado, propõe-se projectar, no lugar de um reactor adiabático, um reactor isotérmico para hidrogenar o refinado.

REACTOR ISOTÉRMICO

Num reactor isotérmico a temperatura no reactor será mantida constante. Como a hidrogenação é uma reacção exotérmica, libertando o calor ao longo da reacção, é necessário dissipar este calor usando, por exemplo, um fluido de refrigeração interno ou externo. O resultado inerente à conversão está representado graficamente na figura 16.

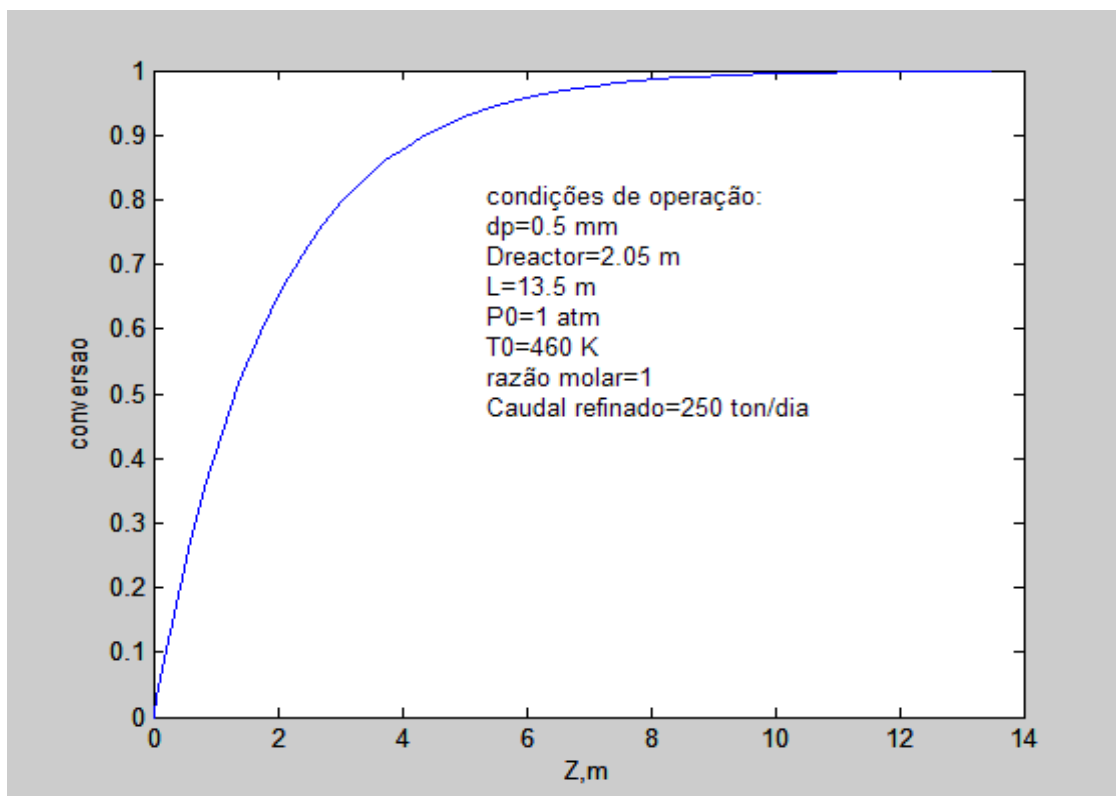


Figura 16: Conversão de n-olefinas no reactor R-251 isotérmico

Massa do catalisador e tempo espacial

O tempo espacial (τ) corresponde ao tempo que o fluido reaccional necessita para percorrer todo o comprimento do reactor. É calculada a partir do caudal de alimentação e volume do reactor. A massa do catalisador (W_{cat}) é determinada a partir da fracção de sólido e volume do reactor. Para um caudal de refinado igual a 250 ton/dia e uma razão molar unitária, os resultados estão apresentados na tabela 18:

Tabela 18 – Massa do catalisador e tempo espacial o R-251

Parâmetro	Unidade	Valor numérico
W_{cat}	ton	14,357
Tempo espacial, τ	s	3,5

HIDROGENAÇÃO DE I-OLEFINAS

A mistura reaccional contém também as i-olefinas. A cinética de hidrogenação destas, citada nos artigos de referência, não tem uma aplicação directa para este estudo devido a vários parâmetros desconhecidos incluídos nas equações 3) a 4). Deste modo, optou-se por fazer uma estimativa para a velocidade de hidrogenação com base apenas nas seguintes figuras.

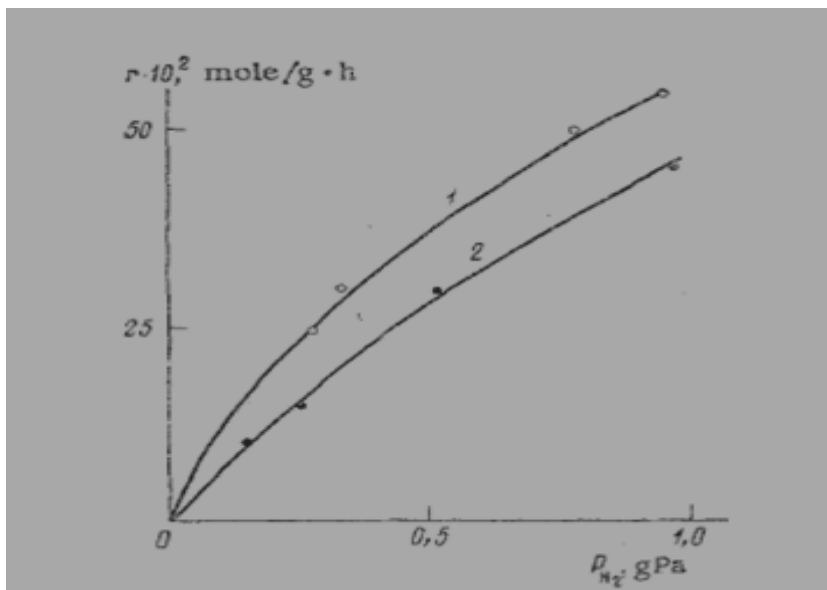


Figura 17: Velocidade da hidrogenação como função da pressão parcial de hidrogénio a 80°C: 1)1-hexeno 2) 4-M-2-P [20]

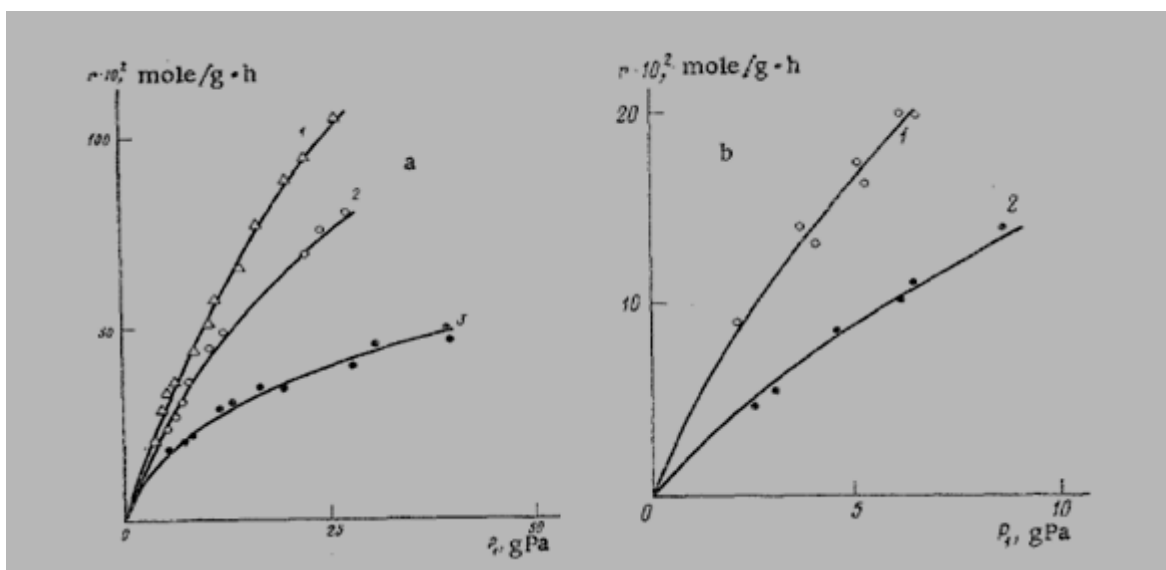


Figura 18: Velocidade da hidrogenação como função da pressão parcial de olefinas a várias temperaturas, 1-hexeno a): 1)80 2) 60 3) 40° C; 2-M-2-P b): 1)80 2)40 °C [20].

Nas figuras apresentadas, nas mesmas condições de operação, pode-se observar e concluir que:

- ➔ Ao mesmo valor da pressão parcial do hidrogénio, a velocidade de hidrogenação dos i-olefinas é menor que a dos n-olefinas. Feito o cálculo, obteve-se $r_{i\text{-olefinas}}/r_{n\text{-olefinas}}$ igual a 0,745;
- ➔ Para a mesma pressão parcial de olefinas o quociente da velocidade de hidrogenação das i-olefinas pela das n-olefinas $r_{i\text{-olefinas}}/r_{n\text{-olefinas}}$ igual a 0,57;

Neste estudo, foi considerada a primeira conclusão, pois a quantidade do hidrogénio introduzida na mistura reaccional é a mesma. O perfil da conversão inerente à hidrogenação de i-olefinas num reactor isotérmico/isobárico está apresentado na figura 19:

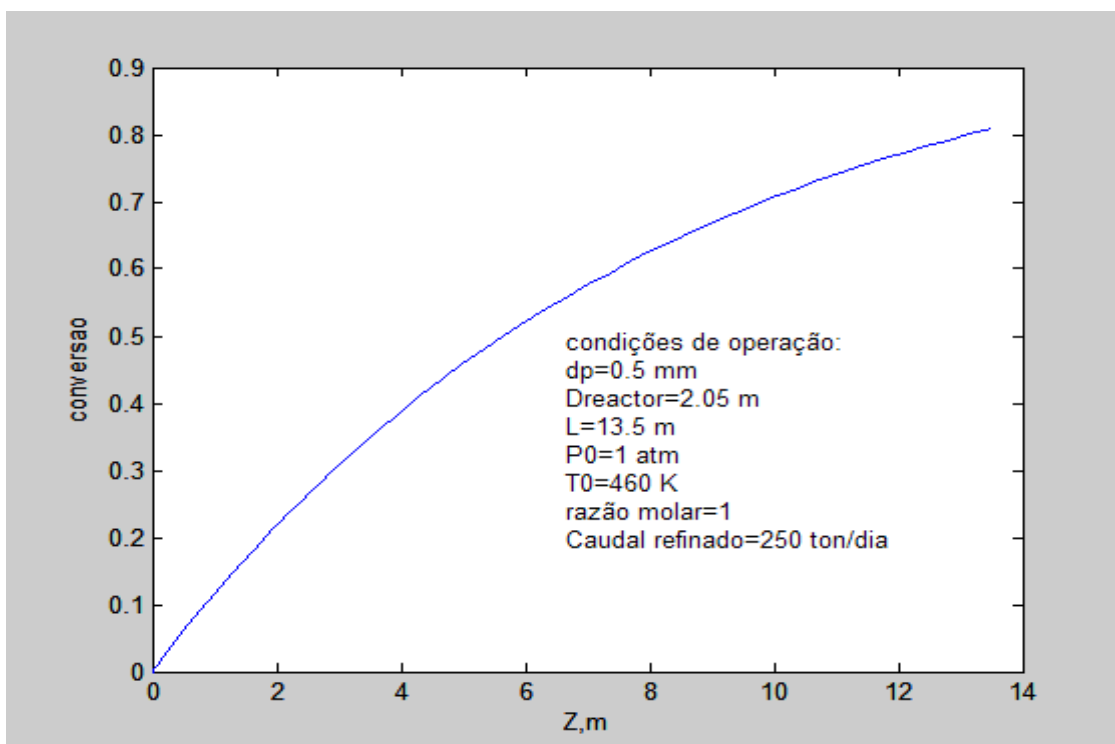


Figura 19: Conversão de i-olefinas no reactor R-251 isotérmico

O perfil de conversão apresentado está de acordo com o esperado. Nas condições de operação impostas, consegue-se saturar 81% das i-olefinas entretanto as n-olefinas são totalmente convertidas. Este resultado era de esperar uma vez que a velocidade de hidrogenação desta família de hidrocarbonetos é mais baixa que a da família de n-olefinas como mostram as figuras 17 e 18.

E. MELHORES CONDIÇÕES DE OPERAÇÃO PROPOSTAS PELA SIMULAÇÃO

Os resultados apresentados na secção anterior demonstram que as n-olefinas são totalmente convertidas mas a família de i-olefinas são convertidas apenas 81%. Há várias formas de aumentar a conversão destas, por exemplo, aumentar a pressão de alimentação ou temperatura de alimentação ou diminuir o caudal do refinado. Este último não pode ser alterado uma vez que o valor utilizado corresponde ao valor proposto pela refinaria do Porto. Portanto resta-se como alternativa otimizar o processo aumentando a temperatura de alimentação ou pressão de alimentação. Os resultados estão apresentados nas figuras seguintes:

Proposta 1 – Aumentar a temperatura de alimentação

Ao aumentar a temperatura de alimentação acaba por favorecer a cinética de hidrogenação, incrementando desta forma a velocidade de hidrogenação e posteriormente a conversão. Na figura 20 encontra-se apresentada a conversão de i-olefinas ao longo do reactor R-251, verificando que aumentar a temperatura de alimentação de 460 K para 560 K, a conversão atinge apenas 93%.

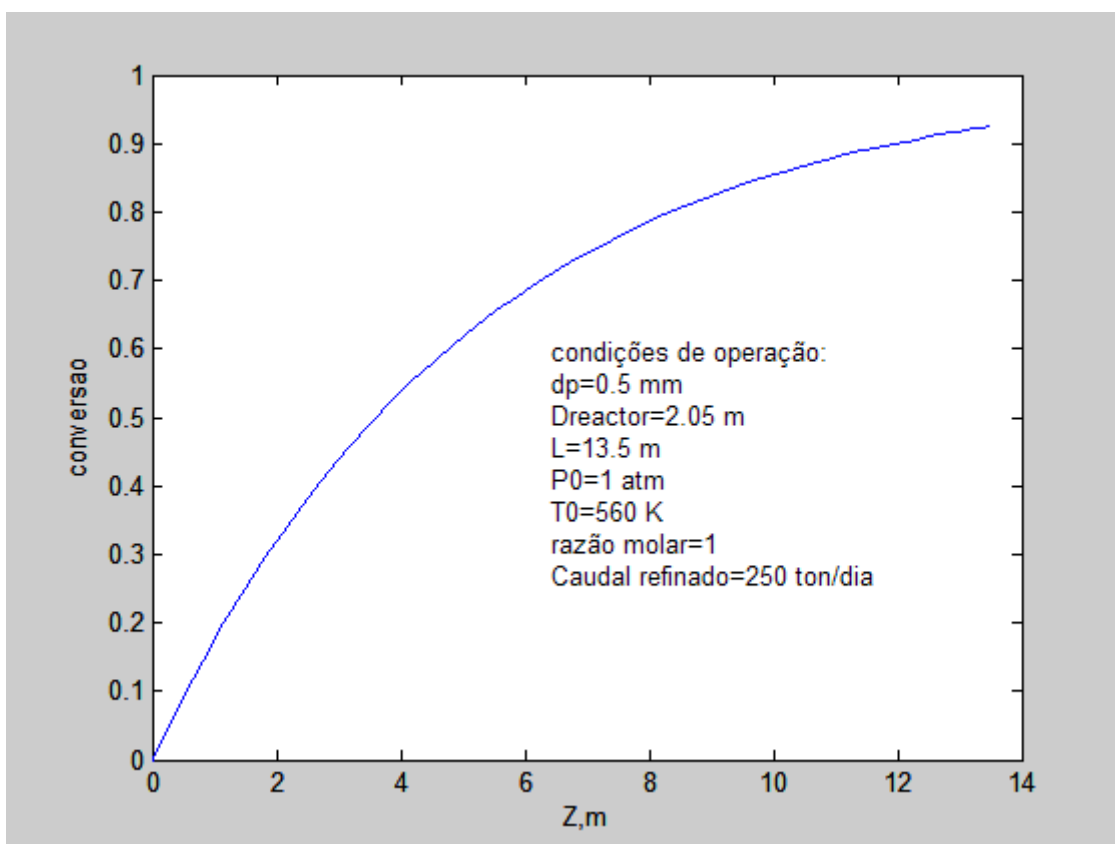


Figura 20: Conversão de i-olefinas no reactor R-251 a operar a 1 atm

Proposta 2 – Aumentar a pressão de alimentação

Como já foi referido anteriormente, a pressão tem um efeito positivo sobre a conversão. Aumentando a pressão de 1 para 2 atm, consegue-se hidrogenar cerca de 99 % de i-olefinas como se pode ver na figura 21.

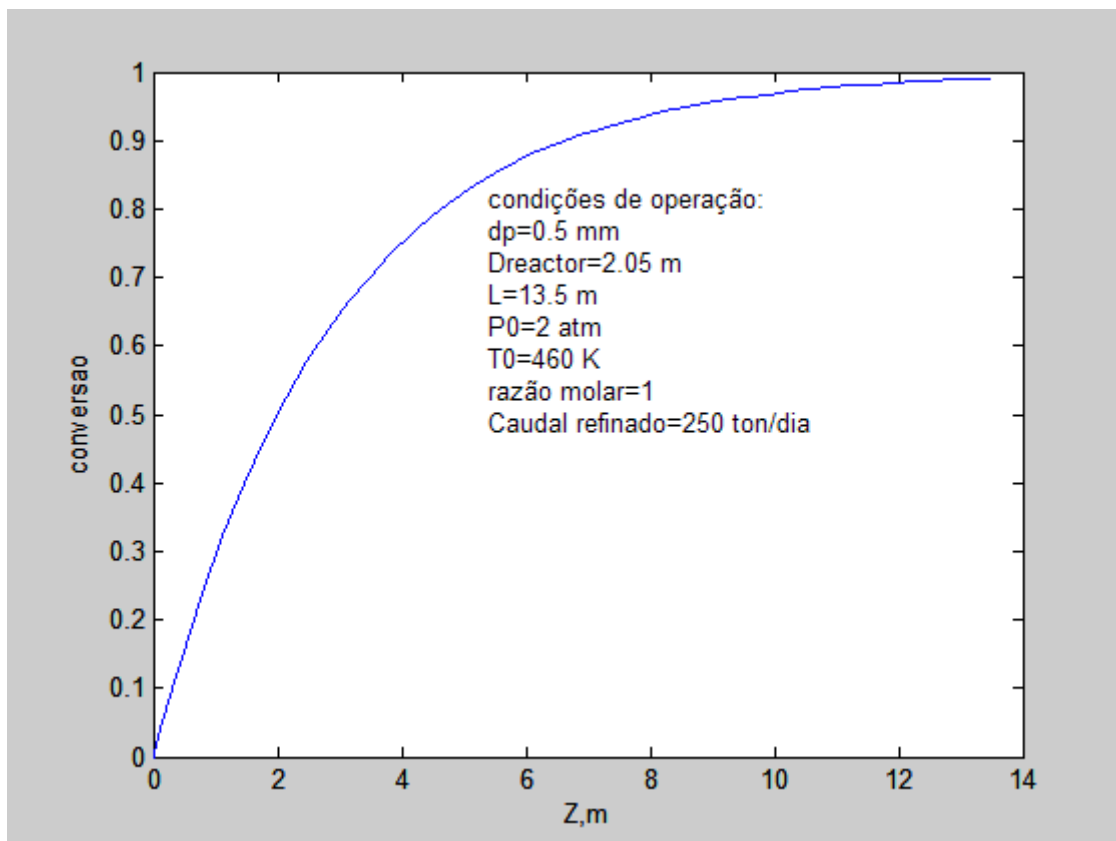


Figura 21: Conversão de i-olefinas no reactor R-251 a operar a 2 atm

Das duas propostas apresentadas nas figuras 20 e 21, decidiu-se escolher a segunda proposta para continuar com o dimensionamento de outros equipamentos auxiliares. Esta escolha é razoável não só pelo valor da conversão de i-olefinas atingido, mas também pelo facto deste valor no seu conjugê com a temperatura de operação 460 K garantir que a mistura reaccional esteja em fase gasosa.

V. DIMENSIONAMENTO DE OUTROS EQUIPAMENTOS AUXILIARES

Em termos do equipamento constituinte da unidade de hidrogenação a ser implementada, destacam-se, além do reactor, bombas, permutadores, tubagens e válvulas. Pode incluir-se também um condensador para condensar o efluente do reactor pois neste estudo a reacção processa-se em fase gasosa. Nas secções seguintes serão apresentados apenas resultados referentes ao permutador de calor, bomba e condensador.

A. BOMBA

Necessita-se apenas de uma bomba para transportar o refinado até ao reactor. O dimensionamento deste equipamento não envolve cálculos iterativos e tem como objectivo principal determinar: altura manométrica, H , pressão mínima para a sucção da bomba (NPSH) e potência da bomba (P). O NPSH é calculado utilizando a seguinte equação:

$$NPSH_d = \frac{P_{in}}{\rho g} - \frac{P_{vapor}}{\rho g} \pm h_0 - hf \quad (18)$$

Onde P_{in} é a pressão do fluido à entrada da bomba, P_{vapor} a pressão do vapor do fluido, h_0 a altura da sucção (toma o valor positivo se a bomba estiver acima do tanque) e hf a perda de carga associada à sucção. Esta última pode ser calculada utilizando a seguinte equação:

$$hf = f \frac{L}{d_h} \left(\frac{v^2}{2g} \right) \quad (19)$$

Onde f é o factor de fricção, L o comprimento do tubo, d_h o diâmetro hidráulico do tubo e v a velocidade superficial do fluido dentro dos tubos.

Outros parâmetros importantes relacionados com a bomba são a altura manométrica, H , e a potência. O primeiro corresponde à carga total de elevação que a bomba trabalha. É dada pela expressão:

$$H = \overbrace{\left[\frac{P_{out}}{\rho g} + \frac{v^2}{2g} \pm h_0 - hf \right]}^{H_{sucção}} + \overbrace{\left[\frac{P_{in}}{\rho g} + h_D + hf_D \right]}^{H_{recalque}} \quad (20)$$

Onde P_{out} é a pressão do reservatório do recalque, h_D a altura estática do recalque e hf_D a perda de carga na linha do recalque.

A potência da bomba é calculada utilizando a seguinte equação:

$$Potência = \frac{\dot{V} \times H \times \rho \times g}{\eta} \quad (21)$$

Onde \dot{V} é o caudal volumétrico do fluido e η a eficiência da bomba.

Após feito o cálculo, obtiveram-se os resultados apresentados na tabela 19.

Tabela 19 – Especificações da bomba de alimentação do refinado líquido

Bomba Centrífuga	
Parâmetro	Valor
Densidade (kg m^{-3})	675
Viscosidade (kg/m.s)	$5,64 \times 10^{-4}$
Pressão de recalque, Pa	202650
Pressão da sucção, Pa	101325
Pressão de vapor, Pa	12975
Dtubo, m	0,0525
Ltubo, m	10
Altura de recalque, m	5
Altura da sucção, m	5
Caudal (m^3h^{-1})	15,43
NPSH _d (m)	5,53
Altura manométrica, H, (m)	43,33
Eficiencia, η , %	70
Potência, kW	1,755

B. PERMUTADOR DE CALOR

Necessita-se apenas de um permutador de calor, ou melhor um reebulidor, para elevar a temperatura do refinado de 20°C até 186,85 °C. Para este efeito, coloca-se o refinado em contacto com o vapor vivo de alta pressão.

Para calcular a área de transferência de calor, utiliza-se a seguinte equação;

$$Q = UA\Delta T_{lm} \quad (22)$$

Onde Q representa o calor transferido e pode ser estimado previamente utilizando a equação 23)

$$Q = \dot{m}Cp\Delta T \quad (23)$$

Onde \dot{m} é o caudal mássico do fluido, Cp o calor específico do fluido, U o coeficiente global de transferência de calor em W/m²°C, A a área de transferência de calor em m² e ΔT_{lm} a variação logarítmica média da temperatura (a força motriz) que é calculada da seguinte forma:

$$\Delta T_{lm} = \frac{(T_1 - T_2') - (T_2 - T_1')}{\ln\left(\frac{T_1 - T_2'}{T_2 - T_1'}\right)} \quad (24)$$

Em que T_1 e T_2 representam respectivamente a temperatura de entrada e saída do fluido quente enquanto que T_1' e T_2' descrevem do mesmo modo o fluido frio.

A verdadeira força motriz é estimada utilizando a seguinte equação:

$$\Delta T_m = F_t \Delta T_{lm} \quad (25)$$

Onde F_t é o factor correctivo que depende das temperaturas dos fluidos e é calculado da seguinte forma:

$$F_t = \frac{\sqrt{(R^2 + 1)} \ln\left[\frac{(1-S)}{(1-RS)}\right]}{(R-1) \ln\left[\frac{2-S(R+1)-\sqrt{(R^2+1)}}{2-S(R+1)+\sqrt{(R^2+1)}}\right]} \quad (26)$$

Onde

$$R = \frac{T_1 - T_2}{T_2' - T_1'} \quad (27)$$

$$S = \frac{T_2' - T_1'}{T_1' - T_1'} \quad (28)$$

O coeficiente global de transferência de calor é o inverso de todas as resistências à transferência de calor que é a soma de todas as resistências individuais. O valor numérico deste parâmetro é obtido através da seguinte equação:

$$\frac{1}{U_o} = \frac{1}{h_o} + \frac{1}{h_{od}} + \frac{d_o \ln\left(\frac{d_o}{d_i}\right)}{2k_w} + \frac{d_o}{d_i} \times \frac{1}{h_{id}} + \frac{d_o}{d_i} \times \frac{1}{h_i} \quad (29)$$

Considerando também os factores de sujeira ou fouling factor dos fluidos, a equação 29 vem escrita da seguinte forma:

$$\frac{1}{U_o} = \left(\frac{1}{h_i} + f_{fi}\right) \frac{d_o}{d_i} + \frac{d_o \ln\left(\frac{d_o}{d_i}\right)}{2k_w} + \frac{1}{h_s} + f_{fs} \quad (30)$$

Onde

U_o é o coeficiente global baseado na área exterior do tubo, h_o o coeficiente do filme do fluido externo, h_i o coeficiente do filme do fluido interno, h_{od} o coeficiente da sujeira externa (fouling factor), h_{id} o coeficiente de sujeira interna, k_w a condutividade térmica da parede do tubo, d_i o diâmetro interno do tubo, d_e o diâmetro externo do tubo e f_f o factor de sujeira.

Para calcular os coeficientes individuais de transferência de calor utilizam-se as seguintes equações:

$$\frac{h_i d_i}{k_f} = j_h Re Pr^{0.33} \left(\frac{\mu}{\mu_w}\right)^{-0.14} \quad (31)$$

$$\frac{h_s d_e}{k_f} = j_h Re Pr^{1/3} \left(\frac{\mu}{\mu_w}\right)^{0.14} \quad (32)$$

Onde o k_f é a condutividade térmica do fluido, Re o número de Reynolds, Pr o número de Prandtl, μ a viscosidade do fluido no bulk em Ns/m², μ_w a viscosidade do fluido junto à parede do tubo e j_h o factor de fricção (é tirado a partir do número de Reynolds).

O algoritmo do dimensionamento deste equipamento está demonstrado detalhadamente na figura 22.

O algoritmo é muito complexo, apresentando um cálculo iterativo que visa calcular a área do permutador de calor. A iteração só termina quando atingir o valor correcto do coeficiente global de transferência de calor e garantir que a queda de pressão no tubo e na carcaça esteja dentro do admissível.

Para estimar a queda de pressão dentro do tubo e na carcaça utilizam-se respectivamente as seguintes equações:

$$\Delta P_t = N_p \left[8j_f \left(\frac{L}{d_i}\right) \left(\frac{\mu}{\mu_w}\right)^{-m} + 2.5 \right] \frac{\rho u_t^2}{2} \quad (33)$$

$$\Delta P_s = 8j_f \frac{D_s}{d_e} \left(\frac{L}{l_B} \right) \left(\frac{\mu}{\mu_w} \right)^{-0.14} \frac{\rho u_s^2}{2} \quad 34)$$

Onde ΔP_t e ΔP_s são respectivamente a queda de pressão no tubo e na carcaça em Pa, N_p o número de passagens, u_t e u_s a velocidade do fluido no tubo e na carcaça em m/s, L o comprimento de um tubo, ρ a densidade do fluido, l_B o espaçamento de deflector e j_f o factor de fricção adimensional.

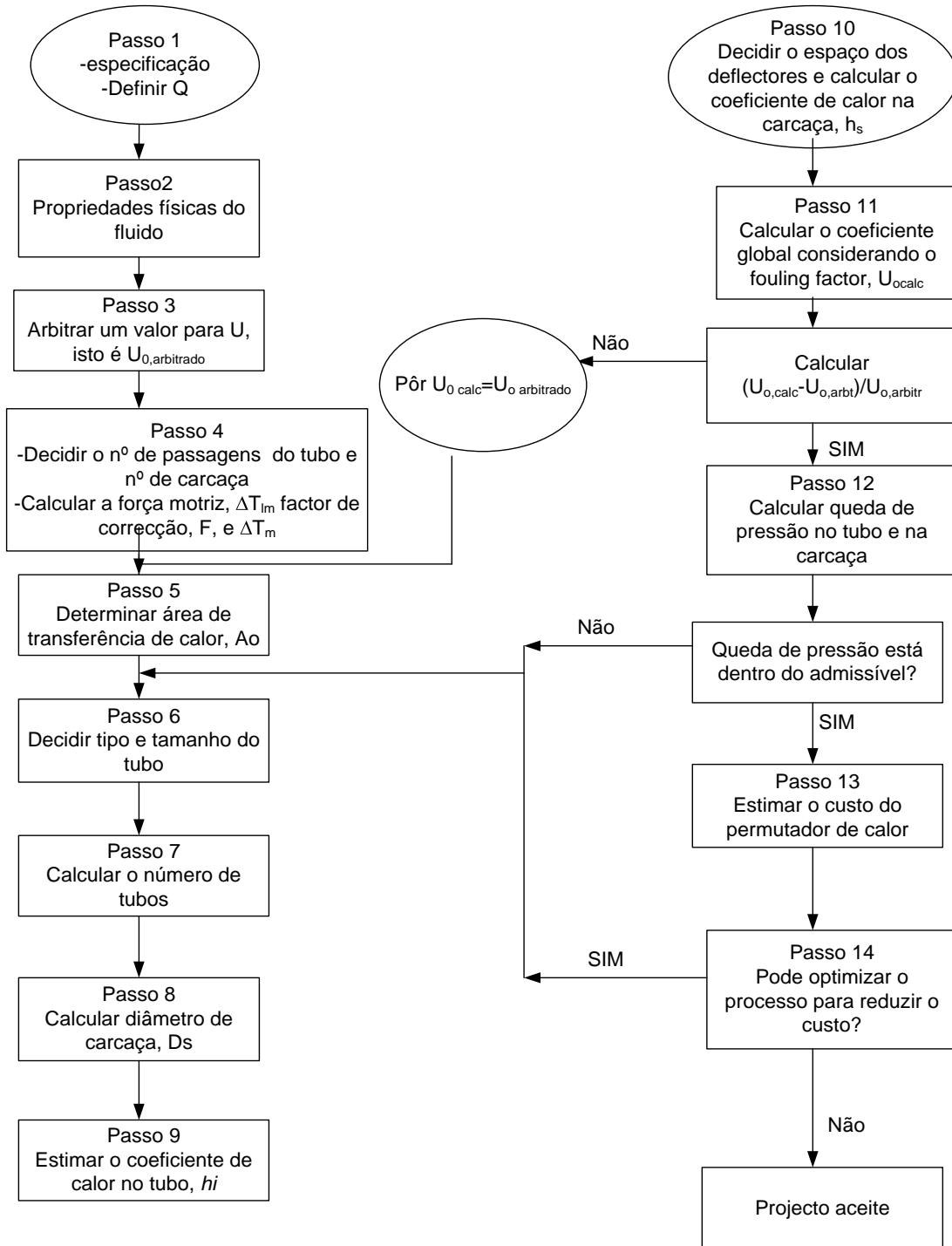


Figura 22: Algoritmo do dimensionamento do permutador de calor [24]

Para calcular os coeficientes de transferência de calor individuais, h_o , h_{od} , h_i , h_{id} , apresentados nas equações 30, 31 e 32, é necessário conhecer previamente vários dados fixos como; dimensão dos tubos utilizados (o número de passagens por tubo, diâmetro interno e externo e comprimento), dimensão da carcaça, largura do deflector (baffle spacing) etc. Sem estes dados, torna-se difícil cumprir o algoritmo apresentado.

Mediante a complexidade do cálculo, optou-se, neste trabalho, por escolher um de vários permutadores de calor desactivados na Refinaria do Porto (ver **anexo F**). O critério da escolha baseou-se principalmente na área necessária para suportar determinada quantidade do calor transferido entre os fluidos. Conhecendo a área do permutador de calor, calcula-se então a quantidade do vapor vivo necessária para vaporizar o refinado.

Na tabela 20 encontram-se os dados para o cálculo do calor transferido entre fluidos e os resultados inerentes:

Tabela 20– Resultados do dimensionamento do permutador de calor

Parâmetro	Valor	Observação
Refinado		
$T_{in}, ^\circ\text{C}$	20,0	Dado
$T_{out}, ^\circ\text{C}$	186,85	Dado
$C_p, \text{kJ/kg.}^\circ\text{C}$	1,525	Dado
Massa molecular média, g/mol	92,29	Dado
Caudal mássico, ton/dia	250,0	Dado
Vapor vivo		
$T_{in}, ^\circ\text{C}$	400	Assumido
$T_{out}, ^\circ\text{C}$	22,89	Calculado
$C_p, \text{kJ/kg.}^\circ\text{C}$	2,06	Dado
Massa molecular média, g/mol	18,0	Dado
Caudal mássico, ton/dia	81,75	Requerido
Permutador de calor		
$\Delta T_{ln}, ^\circ\text{C}$	48,89	Calculado
Q, kW	736,22	Calculado
$U, \text{W}^\circ\text{C m}^2$	700*	Dado
$UA, \text{W}^\circ\text{C}$	15060	Calculado
A, m^2	25,10	Dado

*valor referenciado na bibliografia [24]

Encontra-se na literatura o valor do coeficiente global de transferência de calor para hidrocarbonetos pesados situado entre 600 e 900 W/m²°C [24]. Ao substituir o primeiro valor na equação do dimensionamento da área de transferência de calor, obteve-se para esta um valor de 25,10 m². Encontra-se, na lista de permutadores desactivados, um permutador de calor, em boas condições que tenha exactamente esta área, designado E-2008 (anexo F) que pode ser utilizado para este efeito.

C. CONDENSADOR TOTAL

Necessita-se este equipamento para deixar liquefazer o refinado hidrogenado, uma vez que este sai do reactor em forma de gás.

O dimensionamento deste equipamento não envolve nenhum cálculo iterativo. Conjugou-se apenas as propriedades físicas do produto gasoso com as da água de refrigeração para fazer o cálculo.

A área de transferência de calor do condensador foi calculada da mesma forma que a do permutador de calor, utilizando a seguinte equação:

$$A_{cond} = \frac{Q_q}{U\Delta T_{ln}} \quad (35)$$

Onde Q_q é o calor libertado pela condensação do produto gasoso, U o coeficiente global de transferência de calor e ΔT_{ln} a força motriz utilizada.

Para prosseguir com o dimensionamento assumiram-se várias hipóteses:

- ➔ Não há trocas de calor para o exterior, ou seja, o calor que é libertado na condensação do gás é todo recebido pela corrente de água de refrigeração;
- ➔ Capacidade calorífica da água fria mantém-se constante e igual a 4,19 kJ/kg°C;
- ➔ Caudal da água constante
- ➔ As propriedades físicas do produto gasoso são representadas pelas de n-hexano, n-heptano, i-hexano e i-heptano.

Tendo em conta as hipóteses referidas, construiu-se o algoritmo para dimensionar o condensador como é visto na figura 23:

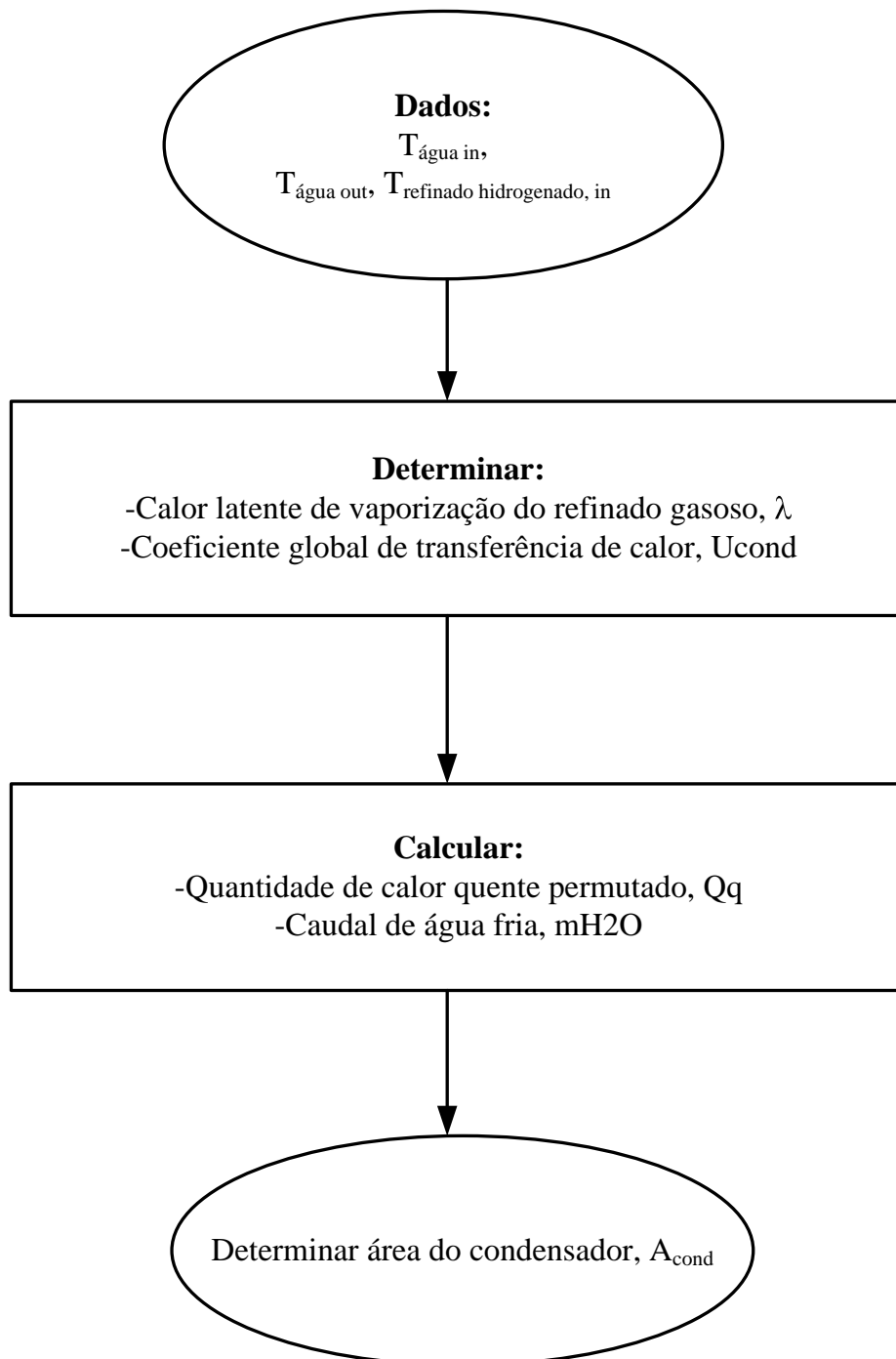


Figura 23: Algoritmo do dimensionamento do condensador

Os resultados obtidos relacionados com o dimensionamento do condensador total estão apresentados na tabale 21.

Tabela 21 – Especificações do condensador total

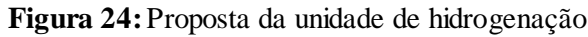
Componente	Parâmetro	Unidade	Valor
Água	T _{in}	°C	18
	T _{out}	°C	45
	C _p	kJ/kg°C	4,19
	Caudal	ton/h	426,30
Refinado gasoso	T _{sat}	°C	186,85
	Calor latente, λ	kJ/kg	176,69
Calcular			
	Q	kW	13396,61
	ΔT _{ln}	°C	154,96
	UA	W/°C	86453
	U	W/m ² °C	700*
	A	m ²	123,5

*valor referenciado na bibliografia para hidrocarbonetos pesados[24]

VI. PROPOSTA DO DIAGRAMA DO PROCESSO DA UNIDADE DE HIDROGENAÇÃO

O diagrama de processo proposto para a unidade de hidrogenação apresentada na figura 24 é desenhado com base nos resultados obtidos na simulação de um reactor isotérmico. O refinado líquido, proveniente da unidade Arosolvan, é transportado por uma bomba cuja potência é de 1,755 kW, trabalhando com 70% de eficiência, e depois é vaporizado num permutador de calor, cuja área de transferência de calor é de 25,10 m², para depois ser misturado com o hidrogénio e entrar no reactor. Este tem um volume total de 44,54 m³, operando a uma temperatura de 460 K e à pressão de 2 atm. Nestas condições consegue-se atingir uma conversão completa das n-olefinas e 99% das i-olefinas. Como o produto final é gasoso, é necessário utilizar um condensador total cuja área de transferência de calor é de 123,5 m² para deixar liquiefazer o efluente do reactor facilitando assim a sua recolha e distribuição.

Baseando apenas nos resultados da simulação, denota-se aqui uma grande diferença entre a unidade de polimerização, apresentada na figura 9, e a unidade de hidrogenação. Tratando a mesma carga de refinado, a primeira necessita o uso de mais equipamentos auxiliares além do reactor, como por exemplo, a utilização de separadores de gás/líquido e colunas de destilação, não sendo a unidade muito eficiente na remoção das olefinas. A segunda unidade aposta mais na eficiência do reactor de hidrogenação do refinado apesar do ponto de vista energético não ser muito económico devido à energia gasta na vaporização do refinado e à quantidade da água fria gasta na condensação do produto final.



VII. DISCUSSÃO E CONCLUSÃO FINAL

Para a hidrogenação do refinado, a Petrogal sugeriu a utilização dos catalisadores de NiO e MoO₃ suportados em alumina. A reacção de hidrogenação deveria ser projectada em fase líquida devido à energia gasta na vaporização dos reagentes numa hidrogenação em fase gasosa. Devido à falta de informação sobre estes catalisadores bem como sua cinética de hidrogenação, não foi possível dar seguimento à solicitação da empresa. Deste modo, para avançar com o projecto, escolheu-se o sulfureto de paládio suportado em alumina (Pd-S/ γ -Al₂O₃) como o catalisador para a hidrogenação em fase gasosa do refinado, uma vez que só para estes foram encontrados dados cinéticos sobre a hidrogenação de olefinas.

Assim, a partir dos resultados da simulação apresentados nas secções anteriores, pode-se concluir que o modelo usado disponibiliza um método muito eficiente para prever o comportamento de hidrogenação do refinado, em particular a hidrogenação das n-olefinas e i-olefinas.

O modelo revelou que a conversão completa das olefinas em parafinas ocorre se se usar um reactor isotérmico/isobárico cuja dimensão é igual à dimensão do reactor R-251, operando a 460 K e 2 atm, tratando 250 ton/dia do refinado.

Os resultados apresentados têm a vantagem de ser fiáveis e teoricamente sustentados, pelo que podem ter muita praticabilidade na indústria. Foram obtidos através de uma simulação bem fundamentada, usando modelos teóricos muito bem desenvolvidos. Há no entanto, apesar de tudo, a possibilidade que os valores obtidos não sejam adequados à hidrogenação do refinado, pois a cinética relatada nos artigos de referência pode não ser adaptada à natureza do refinado.

Visto que se gastaria muita energia para promover a hidrogenação do refinado em fase gasosa (81,75 ton/dia do vapor vivo), o flowsheet apresentado poderia não ser muito benéfico a nível económico. No entanto, para projectar um reactor de hidrogenação em fase líquida necessitaria para o seu dimensionamento de uma investigação sobre a hidrogenação do refinado através de test runs com vista à aquisição de informações sobre a cinética da hidrogenação do refinado em fase líquida.

Esta dissertação serve principalmente um guião chave para o estudo da implementação de uma unidade de hidrogenação catalítica, providenciando informações importantes sobre como utilizar vários modelos cinéticos e de reactor na modelação e

simulação da hidrogenação do refinado com vista ao encontro das melhores condições de operação do reactor, tendo em vista a maximização dos produtos hidrogenados.

VIII. BIBLIOGRAFIA E REFERÊNCIA

1. Anderson, J.R., Boudart, M., Catalyst Science and Technology Volume 11, Springer, New York, 1996
2. Moutinho, S. *Hidrogenação de refinado*, NITEC, Petrogal, Porto
3. http://www.nobel-winners.com/Chemistry/paul_sabatier.html, 20/05/08
4. Rase, Howard D, *Handbook of commercial catalysts, heterogeneous catalysts*, New York, 2000
5. Figueiredo, J. L., Ribeiro, F. Ramôa, *Catálise heterogénea*, Fundação Calouste Gulbenkian, Lisboa, 1987
6. Scott, Fogler. H., *Elements of Chemical reaction engineering*, 3rd edition
7. <http://www.dequi.eel.usp.br/~barcza/HidrogenacaoEDesidrogenacao.pdf>, 20/05/08
8. Farrauto, R.J, Bartholomew, C.H, *Fundamentals of industrial catalytic process*, New York, 1997
9. Wijngaarden, R. J., Kronberg, A., Westerterp, K.R, *Industrial catalysis, optimizing catalysis and processes*, Wiley-VCH, 1998.
10. <http://www.freepatentsonline.com/EP0485482.html>, 20/05/08
11. Considine, Douglas M., *chemical and process technology encyclopedia*, editor in chief, 1974
12. Hopper, Jack R., et al., *multiphase and catalytic chemical reactor design simulation tool*, Lamar university, Beaumont, TX77710
13. <http://www.maintenanceworld.com/Articles/engresource/centrifugalpumps.pdf> 20/05/08
14. Memórias descritivas da Refinaria do Porto
15. Manual da Unidade 500 da Refinaria do Porto
16. Mapa de análises ao produto na Refinaria do Porto
17. Base de dados do Aspen da Refinaria do Porto
18. Ficha de especificações do produto obtida na Refinaria do Porto
19. Relatório do estágio da hidrogenação catalítica do refinado, Refinaria do Porto, 1996
20. Russian Chemical Bulletin, *Kinetics of the hydrogenation of C₆-C₉ olefins in the presence of aromatic hydrocarbons on a palladium sulfide catalyst*, Volume 33, number 11, pages 2227-2232, Springer New York, November 1984
21. Froment, G.R., Bischoff, Kennet. B., *chemical reactor analysis and design*, second edition, J.Wiley & sons 1990, page 406.
22. Yaws, C.L., *Chemical Properties Handbook*, McGraw-Hill, 1999
23. Poling, B.E., Prausnitz, J.M, O'connell, J.P., *The properties of gases and liquids*, 5th edition, McGraw-Hill, 2000
24. Sinnott, R.K., *chemical engineering design*, volume 6, 3rd edition, Butterworth Heinemann, 1999, pages 637-638
25. Richardson, J.F., Coulson, J.M., *Fluid flow, Heat transfer and mass transfer*, Chemical engineering volume 1, 6th edition, Butterworth Heinemann, 1999, pages 312-376

IX. APÊNDICE DE CÁLCULO

APÊNDICE 1 –ALGORITMO E EXEMPLO DE CÁLCULO PARA O REACTOR

1) Cálculo da composição de todos os componentes na mistura reaccional (y_i):

$$y_{hidrocarboneto} = y_{hidrocarboneto\ no\ refinado} \times \left[\frac{1}{\left(\frac{H_2}{refinado} + 1 \right)} \right]$$

$$y_{H_2} = y_{H_2\ na\ corrente\ de\ hidrogenio} \times \left[1 - \frac{1}{\left(\frac{H_2}{refinado} + 1 \right)} \right]$$

Para um caudal do refinado, $\dot{m}_{carga} = 2500 \frac{kg}{dia}$ e uma razão molar, H_2/HC igual a 1 a composição de n-olefinas e de hidrogénio na mistura são respectivamente:

$$y_{n-olefinas} = 0.0052 \times \left[\frac{1}{(1 + 1)} \right] = 0.0026$$

$$y_{H_2} = 0.85 \times \left[1 - \frac{1}{(1 + 1)} \right] = 0.4250$$

Calcula-se da mesma forma a composição de outras famílias de hidrocarbonetos existentes no refinado.

2) Cálculo de caudais molares (F_i)

Se o refinado entra com um caudal mássico de 250 ton/dia:

Refinado

$$F_R = F_{nparaf} + F_{iparaf} + F_{nolef} + F_{iolef} + F_{cicloolef} + F_{naftenicos} + F_{aromáticos}$$

Onde

$$F_{nolef} = \frac{M_{n-olefinas\ em\ kg/kmol}}{\dot{m}_{carga\ em\ kg/h}}$$

$$F_{nolef} = F_{nC5=} + F_{nC6=} + F_{nC7=} + F_{nC8=}$$

$$F_{nC5=} = \frac{\dot{m}_{carga}}{M_{n-c5=}} = \frac{250000\ kg/dia}{70\ kg/kmol} = 148.8\ kmol/h$$

$$F_{nC6} = \frac{\dot{m}_{carga}}{M_{n-c6}} = \frac{250000 \text{ kg/dia}}{84 \text{ kg/kmol}} = 124 \text{ kmol/h}$$

$$F_{nC7} = \frac{\dot{m}_{carga}}{M_{n-c7}} = \frac{250000 \text{ kg/dia}}{98 \text{ kg/kmol}} = 106,3 \text{ kmol/h}$$

$$F_{nC8} = \frac{\dot{m}_{carga}}{M_{n-c8}} = \frac{250000 \text{ kg/dia}}{112 \text{ kg/kmol}} = 930,1 \text{ kmol/h}$$

Seguindo o mesmo raciocínio calculam-se os caudais molares para os compostos de outras famílias (n-parafinas, i-parafinas, nafténicos e aromáticos), obtendo-se no fim um caudal molar total do refinado igual a:

$$F_R = 2904,013 \text{ kmol/h}$$

Hidrogénio:

O caudal molar do hidrogénio vai depender da razão molar definida. Para esta igual à unidade tem-se:

$$F_{H2} = \frac{\text{molH}_2}{\text{mol refinado}} \times F_{\text{refinado}} = 1 \times 2904,013 = 2904,13 \text{ kmol/h}$$

Mistura reaccional

$$F_{\text{Total mistura}} = F_R + F_{H2} = 5808,025 \text{ kmol/h}$$

Se se pretender calcular a composição de n-olefinas na mistura basta usar a seguinte equação:

$$F_{n-olefinas} = y_{n-olefinas} \times F_{\text{total}} \times \left[\frac{1}{\left(\frac{H_2}{HC} + 1 \right)} \right]$$

$$= 0,0052 \times 5808,025 \times \frac{1}{1 + 1} = 15,10 \text{ kmol/h}$$

3) Cálculo das propriedades físicas do fluido

Viscosidade kg/m.h:

A viscosidade da mistura reaccional foi calculada utilizando o método de Wilke (1950) [23]:

$$\eta_m = \sum_{i=1}^n \frac{y_i \times \eta_i}{\sum_{j=1}^n y_j \times \phi_{ij}}$$

$$\phi_{ij} = \left[\frac{\left[1 + \left(\frac{\eta_i}{\eta_j} \right)^{0.5} \times \left(\frac{M_j}{M_i} \right)^{1/4} \right]^2}{\left[8 \times \left(1 + \frac{M_j}{M_i} \right) \right]^{0.5}} \right]$$

$$\phi_{ji} = \frac{\eta_j}{\eta_i} \times \frac{M_i}{M_j} \times \phi_{ij}$$

Onde η_m é a viscosidade da msitura, η_i e η_j viscosidades dos componentes puros, y_i e y_j fracções molares.

Existindo muitos componentes na mistura, escolheram-se apenas os componentes representativos que são aqueles que existem em maior quantidade na mistura reaccional. Foram escolhidos n-hexano, i-hexano, i-heptano e hidrogénio.

Para uma razão molar unitária tem-se y_{nhexano} 6,625%, y_{ihexano} 14,18%, y_{iheptano} 11,235% e $y_{\text{hidrogenio}}$ 42,5%.

Para calcular a viscosidade dos componentes puros utilizaram-se as equações:

$$\eta_{\text{nhexano}} = (-2,819 + 0,25392 \times T - 0,000057366 \times T^2) \times 3,6 \times 10^{-4}$$

$$\eta_{\text{ihexano}} = (-2,338 + 0,24813 \times T - 0,000059665 \times T^2) \times 3,6 \times 10^{-4}$$

$$\eta_{\text{iheptano}} = (0,928 + 0,22971 \times T - 0,000055133 \times T^2) \times 3,6 \times 10^{-4}$$

$$\eta_{H_2} = (27,758 + 0,212 \times T - 0,0000328 \times T^2) \times 3,6 \times 10^{-4}$$

Substituindo todas estas equações individuais na equação global, consegue-se obter uma equação linearizada:

$$\eta_m = 6,107 \times 10^{-2} T + 1.698 \frac{g}{m.h}$$

Esta é a equação global utilizada na simulação para calcular a viscosidade da mistura. Mas como é uma função da razão molar de alimentação, cada valor desta terá uma equação diferente para a viscosidade.

Densidade:

Tal como a viscosidade da mistura, a densidade da mistura foi calculada apenas para os compostos representativos. Escolhendo os mesmos compostos referidos anteriormente e considerando que o comportamento da mistura não é muito longe do ideal, a densidade da mistura gasosa é igual a:

$$\rho_i = \frac{M_i P}{z_c R T}$$

$$\rho_{mistura} = \sum y_i \rho_i$$

Para a temperatura e pressão iguais a 460K e 2 atm, tem-se a densidade da mistura igual a 5,95 kg/m³.

4) Cálculo das propriedades térmicas do fluido

Entalpia de formação em kJ/mol

Para calcular a entalpia de uma família de hidrocarbonetos deve se ter em conta o contributo das entalpias dos componentes que constituíntes dessa família. As equações utilizadas são apresentadas a seguir:

Família de n-parafinas

$$Hf_{npentano} = -113,399 - 0,13001 \times T + 0,000062902 \times T^2$$

$$Hf_{nhexano} = -129,14 - 0,15013 \times T + 0,000073458 \times T^2$$

$$Hf_{nheptano} = -144,6 - 0,17028 \times T + 0,000084057 \times T^2$$

$$Hf_{noctano} = -160,339 - 0,19025 \times T + 0,000094491 \times T^2$$

$$Hf_{total} = \sum y_i Hf_i$$

$$Hf_{total} = 2,063 \times 10^5 T^2 - 4,207 \times 10^{-2} T - 36,08$$

Família de i-parafinas

$$Hf_{ipentano} = -121,118 - 0,13184 \times T^2 + 0,000065174 \times T^2$$

$$Hf_{ihexano} = -137,114 - 0,14707 \times T + 0,000072785 \times T^2$$

$$Hf_{iheptano} = -151,825 - 0,17028 \times T + 0,000084061 \times T^2$$

$$Hf_{ioctano} = -167,368 - 0,19025 \times T + 0,000094496 \times T^2$$

$$Hf_{total} = 4,529 \times 10^{-5} T^2 - 1,071 \times 10^{-1} T - 91,52$$

Família de n-olefinas

$$Hf_{npenteno} = 5,866 - 0,10485 \times T + 0,000049179 \times T^2$$

$$Hf_{nhexeno} = -9,811 - 0,13092 \times T + 0,000061831 \times T^2$$

$$Hf_{nhepteno} = -25,409 - 0,14519 \times T + 0,000070333 \times T^2$$

$$Hf_{nocteno} = -41,002 - 0,116529 \times T + 0,000080839 \times T^2$$

$$Hf_{total} = 3,330 \times 10^{-7} T^2 - 6,782 \times 10^{-4} T - 7,592 \times 10^{-2}$$

Família de i-olefinas

$$Hf_{ipenteno} = -9,632 - 0,10462 \times T + 0,000049551 \times T^2$$

$$Hf_{ihexeno} = -21,529 - 0,12075 \times T + 0,000058082 \times T^2$$

$$Hf_{ihepteno} = -39,818 - 0,14734 \times T + 0,000072697 \times T^2$$

$$Hf_{iocteno} = -54,553 - 0,116767 \times T + 0,000083622 \times T^2$$

$$Hf_{total} = 1,088 \times 10^{-6} T^2 - 2,128 \times 10^{-3} T - 5,123 \times 10^{-1}$$

Entalpia da reacção em kJ/mmol

$$\Delta HR_{n-olefinas} = Hf_{n-parafinas} - Hf_{n-olefinas} - Hf_{H_2}$$

$$\Delta HR_{i-olefinas} = Hf_{i-parafinas} - Hf_{i-olefinas} - Hf_{H_2}$$

Capacidade calorífica: em J/mol.K

O raciocínio do cálculo da capacidade calorífica dos compostos é igual ao das entalpias. Tendo em conta que a capacidade calorífica total de uma família contabiliza o contributo de todos os elementos, ou seja,

$$Cp_{total} = \sum yiCpi$$

Obtiveram-se as equações inerentes a cada família de hidrocarbonetos, com as quais se fez a simulação:

Família de n-parafinas

$$Cp_{n-parafinas} = -1,550 \times 10^{-4}T^2 + 1,891 \times 10^{-1}T - 5,413$$

Família de i-parafinas

$$Cp_{i-parafinas} = -1,407 \times 10^{-4}T^2 + 3,668 \times 10^{-1}T + 3,943$$

Família de nafténicos

$$Cp_{naftenicos} = -5,484 \times 10^{-5}T^2 + 6,835 \times 10^{-2}T - 8,567$$

Família de aromáticos

$$Cp_{aromaticos} = -3.698E - 7T^2 + 6.941E - 4T - 3.050E - 2$$

Família de n-olefinas

$$Cp_{n-olefinas} = -8.129E - 7T^2 + 2.317E - 3T + 9.737E - 2$$

Família de i-olefinas

$$Cp_{i-olefinas} = -2.115E - 6T^2 + 8.098E - 3T + 3.063E - 1$$

Hidrogénio

$$Cp_{H_2} = -5,811 \times 10^{-5}T^2 + 3,478 \times 10^{-2}T + 22,58;$$

Capacidade calorífica da mistura reaccional: em J/mol.K

$$Cp_{total} = \sum yiCpi$$

Onde o índice *i* neste caso refere-se a cada família não elemento de cada família.

5) Equações para o cálculo das constantes cinéticas e de adsorção

$$k = k^0 * \exp(-9600/8.314 \times (1/T - 1/T_0))$$

$$K_1 = K_1^0 * \exp(71100/8.314 \times (1/T - 1/T_0))$$

$$K_2 = K_2^0 * \exp(-9200/8.314 \times (1/T - 1/T_0))$$

$$K_b = K_b^0 * \exp(31100/8.314 \times (1/T - 1/T_0))$$

$$K_t = K_t^0 * \exp(24800/8.314 \times (1/T - 1/T_0))$$

6) Cálculo da velocidade espacial (LHSV) e tempo espacial

Para a razão de alimentação unitária, um caudal de 250000 kg/dia, um reactor com dimensão D=2.05 m e L=13,5 m, tem-se

Caudal molar da mistura:

$$F_{mistura} = 5808,025 \text{ kmol/h}$$

Caudal volumétrico da mistura

$$\begin{aligned} v &= F_{mistura} \times \frac{M_{mistura}}{\rho} = F_{mistura} \times \frac{y_i M_i}{\rho} \\ &= 5808,025 \frac{\text{mol}}{\text{h}} \times \frac{47,00 \frac{\text{g}}{\text{mol}}}{5952,6 \frac{\text{g}}{\text{m}^3}} = 45854 \text{ m}^3/\text{h} \end{aligned}$$

$$u = \frac{v}{A_R} = 13899,5 \text{ m/h}$$

$$LHSV = \frac{u}{L_R} = \frac{13899,5}{13,5} = 1030 \text{ h}^{-1}$$

$$\tau = \frac{1}{LHSV} = 3,5 \text{ s}$$

7) Cálculo da massa do catalisador

Porosidade do leito:

Foi calculada utilizando a correlação de Haughey and Beveridge (1969) [21]:

$$\emptyset = 0,38 + 0,073 \left[1 + \frac{\left(\frac{D_R}{dp} - 2 \right)^2}{\left(\frac{D_R}{dp} \right)^2} \right]$$

Onde D_R e dp são diâmetros do reactor e das partículas respectivamente.

Para um reactor com diâmetro 2,05 m e o diâmetro das partículas é de 0.5 mm

Obteve-se:

$$\emptyset = 0,5259$$

$$V_R = 3,14 \times (D_R/2)^2 \times L = 44,54 \text{ m}^3$$

$$V_{cat} = V_R \emptyset = 44,54 \times 0,5259 = 21,113 \text{ m}^3$$

$$W_{cat} = V_{cat} \rho_{cat} = 21,113 \times 680 = 14,357 \text{ ton}$$

APÊNDICE 2 –ALGORITMO E EXEMPLO DE CÁLCULO PARA A BOMBA

➤ Cálculo da altura manométrica da bomba (H):

Dados:

$\rho \text{ kg/m}^3$	675
$\mu \text{ kg/m.s}$	$5,64 \times 10^{-4}$
$P_{out}, \text{ Pa}$	202650
$P_0, \text{ Pa}$	101325
Caudal volumétrico, m^3/h	15,43
$D_{tubo}, \text{ m}$	0,0525
$L_{tubo}, \text{ m}$	20
Altura estática do recalque, $h_D, \text{ m}$	5
Altura estática da sucção, $h_o, \text{ m}$	5
Rugosidade, ϵ	4,60E-04
$g \text{ m}^2/\text{s}$	9,8
$P_{vapor}, \text{ Pa}$	12975

$$H = \left[\frac{P_{in}}{\rho g} + \frac{v^2}{2g} \pm h_0 - hf \right] + \left[\frac{P_{recalque}}{\rho g} + hD + hfD \right]$$

$$A_{tubo} = \frac{\pi \times d_{tubo}^2}{4} = 2,16 \times 10^{-3} m^2$$

$$v_{no\ tubo} = \frac{caudal}{A_{tubo}} = 1,981\ m/s$$

$$H = \left[\frac{101325}{675 \times 9,8} + \frac{1,981^2}{2 \times 9,8} - 5 - 2,82 \right] + \left[\frac{202650}{675 \times 9,8} + 5 + 0 \right] = 43,33\ m$$

➤ Cálculo do NPSH:

$$NPSH_d = \frac{P_{in}}{\rho g} - \frac{P_{vapor}}{\rho g} \pm h_0 - hf$$

$$Re = \frac{\rho u d_{tubo}}{\mu} = 124468$$

$$\frac{\varepsilon}{d} = 0,00876$$

Com base no número de Reynolds e no valor da variável $\frac{\varepsilon}{d}$ retira-se o valor do factor de fricção usando o diagrama de Moody ($f=0,037$).

Desta forma o $NPSH_d$ é calculado e obtido:

$$NPSH_d = \frac{101325}{675 \times 9,8} - \frac{12975}{675 \times 9,8} - 5 - 4,84 = 5,53\ m$$

➤ Cálculo da Potência da bomba com uma eficiência de 70%:

$$Potência = \frac{caudal \times H \times \rho \times g}{\eta} = 1,755\ kW$$

APÊNDICE 3 – EXEMPLO DE CÁLCULO PARA O PERMUTADOR DE CALOR

Especificação do problema

250 ton/dia do refinado líquido entra num permutador de calor a uma temperatura de 20 °C e será vaporizado até atingir uma temperatura de 186,85 °C através da troca de calor com 81,75 ton/ dia do vapor vivo a 400°C. A capacidade calorífica do vapor vivo a 400 °C é igual a 37,14 J/mol°C. A capacidade calorífica do refinado na alimentação é de 140,74 J/mol °C. Para completar a especificação, calculam-se:

→ Quantidade de calor a libertar pelo refinado;

$$Q = \dot{m}Cp(T_{out} - T_{in}) = 250000 \frac{kg}{dia} \times 140,74 \frac{kJ}{kmol \cdot ^\circ C} \div 92,29 \frac{kg}{kmol} \times (186,85 - 20) \\ = 736,23 \text{ kW}$$

→ Temperatura do vapor vivo à saída do permutador de calor;

Considera-se que o calor libertado na vaporização do refinado é recebido pelo vapor vivo:

$$T_{out \text{ vapor}} = T_{in \text{ vapor vivo}} - \frac{Q}{\dot{m}_{vaporvivo} \dot{C}p_{vaporvivo}} = 400 - 347,47 = 22,89^\circ C$$

→ Cálculo da força motriz:

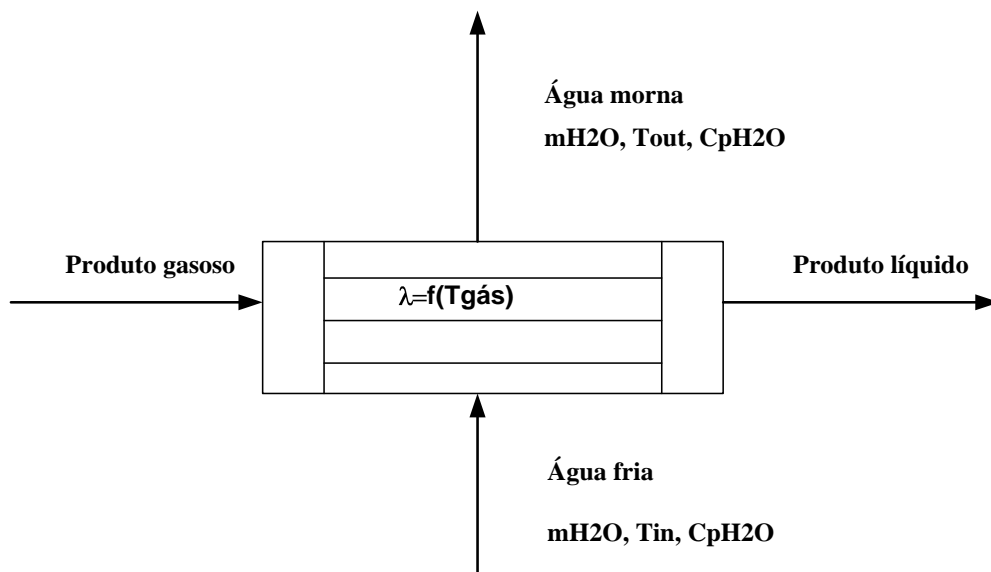
$$\Delta T_{lm} = \frac{(400 - 186,85) - (52,53 - 20)}{\ln\left(\frac{400 - 186,85}{22,89 - 20}\right)} = 48,89 \text{ } ^\circ C$$

→ Cálculo da área de transferência de calor:

$$UA = \frac{Q}{\Delta T_m} = 15060 \text{ W}/^\circ C$$

$$A = \frac{UA}{U} = \frac{15060}{600} = 25,10 \text{ m}^2$$

APÊNDICE 4 –EXEMPLO DE CÁLCULO PARA O CONDENSADOR TOTAL



→ Calcular o caudal mássico do produto gasoso:

$$\dot{m}_{gas} = F_{totalgas} \times M_{gas} = 5808 \left(\frac{kmol}{h} \right) \times 47 \left(\frac{kg}{kmol} \right) = 75,82 \text{ kg/s}$$

→ Calcular o fluxo do vapor a condensar:

$$Qq = \lambda \times \dot{m}_{gás} = 176,69 \frac{kJ}{kg} \times 75,82 \frac{kg}{s} = 13396,61 \text{ kW}$$

→ Caudal da água de refrigeração

$$Qf = \dot{m}_{água} Cp \Delta T \Rightarrow \dot{m}_{água} = \frac{Qf = Qq}{Cp \Delta T} = \frac{13396,61 \text{ kW}}{4,19 \frac{kJ}{kg \cdot ^\circ C} (45 - 18) ^\circ C} = 426,3 \text{ ton/h}$$

→ Caudal da temperatura média logarítmica:

$$\Delta T_{ln} = \frac{T_{out,C} - T_{in,C}}{\ln \left(\frac{T_{gas} - T_{in,C}}{T_{gas} - T_{out,C}} \right)} = \frac{45 - 18}{\ln \left(\frac{186,85 - 18}{186,85 - 45} \right)} = 154,96 ^\circ C$$

→ Cálculo da área de transferência de calor, tendo em conta que o coeficiente global de transferência de calor é 700 W/m²°C

$$A_{cmd} = \frac{Qq}{U \Delta T_{ln}} = \frac{13396,61 \text{ kW}}{700 \frac{W}{m^2 \cdot ^\circ C} \times 154,96 ^\circ C} = 123,5 \text{ m}^2$$

APÊNDICE 5 – CÓDIGO DO MATLAB

No Matlab basta copiar e colocar todos os algoritmos e dados a seguir apresentados para iniciar a simulação.

Programa principal

```
function der = reactor(z,x)
% onde
    % x(1) = x conversao
    % x(2) = T temperatura
    % x(3) = P pressao
    format short e
% Dados iniciais
    T0=460; %temperatura inicial em Kelvin
    P0=2;%pressao inicial em atm
    rmolar=1;%razao molar do hidrogenio sobre o refinado
%constantes a T0=530K ou 250 °C
    %k0=6.164E0;%constante cinetica a T0 em mol/(g.h atm^1.5)
    %K10=5.897E-4;% em atm^-1
    %K20=6.959E-1;% em atm^-0,5
    %kb0=4.787E-1;% em atm^-0,5
    %kt0=1.289;% em atm^-0,5
%constantes a T0=150 °C ou 423.15 k
    %k0=3.556;%constante cinetica em mol/(g.h atm^1.5)
    %K10=3.468E-02;% em atm^-1
    %K20=4.108E-01;% em atm^-0,5
    %kb0=2.845E+00;% em atm^-0,5
    %kt0=6.564E+00;% em atm^-0,5
%constantes a T0=460K ou 187 °C posso trab a 10 atm
    k0=4.425;%constante cinetica em mol/(g.h atm^1.5)
    K10=6.871E-03;% em atm^-1
    K20=5.065E-01;% em atm^-0,5
    kb0=1.401E+00;% em atm^-0,5
    kt0=3.438E+00;% em atm^-0,5
%constantes a T0=480K posso trabalhar a 15 atm
    %k0=4.913;%constante cinetica em mol/(g.h atm^1.5)
    %K10=3.167E-03;% em atm^-1
    %K20=5.599E-01;% em atm^-0,5
    %kb0=9.985E-01;% em atm^-0,5
    %kt0=2.523E+00;% em atm^-0,5
%constantes a T0=500K
    %k0=5.409;%constante cinetica em mol/(g.h atm^1.5)
```

```

%K10=1.553E-03;% em atm^-1
%K20=6.140E-01;% em atm^-0,5
%kb0=7.311E-01;% em atm^-0,5
%kt0=1.898E+00;% em atm^-0,5
%constantes a T0=560K
%k0=6.928;%constante cinetica em mol/(g.h atm^1.5)
%K10=2.484E-04;% em atm^-1
%K20=7.783E-01;% em atm^-0,5
%kb0=3.280E-01;% em atm^-0,5
%kt0=9.128E-01;% em atm^-0,5
%constantes a T0=590K
%k0=7.457;%constante cinetica em mol/(g.h atm^1.5)
%K10=1.143E-04;% em atm^-1
%K20=8.605E-01;% em atm^-0,5
%kb0=2.335E-01;% em atm^-0,5
%kt0=6.694E-01;% em atm^-0,5
%constantes a T0=620K
%k0=8.693;%constante cinetica em mol/(g.h atm^1.5)
%K10=5.668E-05;% em atm^-1
%K20=9.423E-01;% em atm^-0,5
%kb0=1.718E-01;% em atm^-0,5
%kt0=5.058E-01;% em atm^-0,5
%constantes a T0=650K
%k0=9.217;%constante cinetica em mol/(g.h atm^1.5)
%K10=2.999E-05;% em atm^-1
%K20=1.023E+00;% em atm^-0,5
%kb0=1.301E-01;% em atm^-0,5
%kt0=3.923E-01;% em atm^-0,5
%propriedades do catalisador
dp=0.0005;% diametro da particula em m para a equacao de ergun
rcat=680000;%densidade do catalisador em g/m3
%propriedades do reactor
Dr=2.05;% diametro do reactor em m
Ar=3.14*(Dr/2)^2;%area do reactor em m2
fhi=0.38+0.073*(1+(Dr/dp-2)^2/(Dr/dp)^2);% fracção do leito
%Propriedades da alimentação
%composição do refinado
nparaf=[0.0536 0.1325 0.0652 0.0216];% respectivamente do [%n-pentano
% n-hexano % n-heptano % n-octano]
iparaf=[0.0359 0.2836 0.2247 0.0935];% respectivamente do [%i-pentano %i-
hexano %i-heptano %i-octano]
naft=[0.0075 0.0261 0.0186 0.0106 0.0002];% respectivamente do [%c-
pentano %c-hexano %c-heptano %c-octano cnonano]
aromat=[0.0002 0.0012];% respectivamente do [%benzeno tolueno]

```



```

nolef=[0.0007 0.0026 0.0015 0.0004];% respectivamente do [%n-penteno %1-
hexeno %1-hepteno %1-octeno]
iolef=[0.0016 0.0071 0.0059 0.002];% respectivamente do [%i-penteno
%2M1penteno %2M1hexeno %2M1octeno]
colef=[0.0009 0.0003];% respectivamente do [%c-hexeno %c-hepteno ]
vo=250000/24;%kg/h caudal do refinado
Mnparaf=[72 86 100 114];% massa molecular dos n-parafinas
Miparaf=Mnparaf;% massa molecular dos i-parafinas
Mnaft=[70 84 98 112 126];% massa molecular dos naftenicos
Maromat=[78 92];% massa molecular dos aromaticos
Mnolef=[70 84 98 112];% massa molecular dos n-olefinas
Miolef=Mnolef;
Mcolef=[82 96];
fnparaf=vo./Mnparaf;%caudal molar dos n-parafinas
fiparaf=fnparaf;%caudal molar dos n-parafinas
fnaft=vo./Mnaft;%caudal molar dos naftenicos
faromat=vo./Maromat;%caudal molar dos aromaticos
fnolef=vo./Mnolef;%caudal molar dos n-olefinas
fiolef=vo./Miolef;%caudal molar dos i-olefinas
fcolef=vo./Mcolef;%caudal molar dos c-olefinas

fref=sum(fnparaf)+sum(fiparaf)+sum(faromat)+sum(fnolef)+sum(fiolef)+sum(fnaft)+su
m(fcolef);%caudal molar total do refinado
fH2=rmolar*fref;%caudal molar do hidrogenio
Ftotal=fref+fH2;%caudal molar total da mistura

%composição da mistura reaccional ja misturado com o hidrogenio
divisao=1/(rmolar+1);% fracção de cada componente na mistura total
ynolef=sum(nolef)*divisao;% fracção molar de n-olefinas na mistura
yiolef=sum(iolef)*divisao;% fracção molar de i-olefinas na mistura
ynparaf1=sum(nparaf)*divisao;% fracção molar de n-parafinas na mistura
yiparaf1=sum(iparaf)*divisao;% fracção molar de i-parafinas na mistura
ynaft=sum(naft)*divisao;% fracção molar de naftenicos na mistura
yaromat=sum(aromat)*divisao;% fracção molar de aromaticos na mistura
ybenz=0.0002*divisao;% fracção molar do benzeno na mistura
ytol=0.0012*divisao;% fracção molar de tolueno na mistura
yH2=0.85*(1-divisao);% fracção molar de hidrogenio na mistura
ynparaf2=0.13*(1-divisao);
yiparaf2=0.02*(1-divisao);
ynparaf=ynparaf1+ynparaf2;
yiparaf=yiparaf1+yiparaf2;

%caudal molar dos componentes na mistura por familia
Fnolef=ynolef*Ftotal*1000;% mol/h
Fiolef=yiolef*Ftotal*1000;% mol/h
Fnparaf=ynparaf*Ftotal*1000;

```

```

Fiparaf=yiparaf*Ftotal*1000;
FH2=yH2*Ftotal;
%propriedades fisicas do fluido reaccional
ef=-ynolef;% variações do nº de moles de gases
G=vo/Ar*1000/((3.2802^2)*453.593); %em lbm/(h.ft^2)
roh0=447809.81*P0/T0/(3.2082^3*453.593);% densidade a condições iniciais em
lbm/ft3 a razão molar 1
% roh0=519014.59*P0/T0/(3.2082^3*453.593);% densidade a condições iniciais em
lbm/ft3 a razão molar 2
gc=4.17E8;
% miu=(6.107E-2*x(2)+1.698)/(3.2082*453.593);% viscosidade em lbm/ft.h para
razão molar 1
miu=(6.696E-2*x(2)+2.722)/(3.2082*453.593);% viscosidade em lbm/ft.h para razão
molar 2
beta0=(G*(1-fhi)/(gc*dp*roh0*fhi^3))*(150*(1-fhi)*miu/dp+1.75*G);% em atm/m
%calculo das constantes cinetica e de adsorção
% k=2.321E-2*x(2)-6.104;
% kt=6.195E-12*x(2)^6-1.820E-8*x(2)^5+2.213E-5*x(2)^4-1.425E-
2*x(2)^3+5.132*x(2)^2-9.8E2*x(2)+7.760E4;
% K1=1E49*x(2)^-19.1;
% K2=2.549E-3*x(2)-6.528E-1;
% kb=4.311E-12*x(2)^6 - 1.264E-8*x(2)^5 + 1.533E-5*x(2)^4 - 9.845E-3*x(2)^3 +
3.533*x(2)^2 - 6.719E2*x(2) + 5.294E4;
k=k0*exp(-9600/8.314*(1/x(2)-1/T0));%
K1=K10*exp(71100/8.314*(1/x(2)-1/T0));%
K2=K20*exp(-9200/8.314*(1/x(2)-1/T0));%
kb=kb0*exp(31100/8.314*(1/x(2)-1/T0));%
kt=kt0*exp(24800/8.314*(1/x(2)-1/T0));%
%calculos das pressões parciais
tetaB=ybenz/ynolef;% do benzeno
tetaT=ytol/ynolef;% do tolueno
tetaH2=yH2/ynolef;% do hidrogenio
PA=ynolef*x(3)*(1-x(1))/(1+ef*x(1));% pressão parcial de n-olefinas em atm
PB=ybenz*x(3)/(1+ef*x(1));% pressão parcial de benzeno em atm
PT=ytol*x(3)/(1+ef*x(1));% pressão parcial de tolueno em atm
PH2=ynolef*x(3)*(tetaH2-x(1))/(1+ef*x(1));% pressão parcial de hidrogenio
r1=k*PA*PH2/(PH2^0.5+K1*PA*PH2^0.5+K2*PA+kb*PB+kt*PT);% velocidade
de hidrogenação de olefinas em mol/g.h
ra=-r1;
r2=0.745*r1;
rb=-r2;

```

%propriedades termicas da reacção

cpnolef=-8.129E-7*x(2)^2 + 2.317E-3*x(2) + 9.737E-2;%cp medio da familia de n-olefinas

cparomat=-3.698E-7*x(2)^2 + 6.941E-4*x(2) - 3.050E-2;%cp medio da familia de aromaticos

cpiolef=-2.115E-6*x(2)^2 + 8.098E-3*x(2) + 3.063E-1;

cpiparaf=-1.407E-7*x(2)^2+3.668E-1*x(2)+3.943;

cpnparaf=-1.55E-4*x(2)^2+1.891E-1*x(2)-5.413;

cpnaft=-5.484E-5*x(2)^2+6.835E-2*x(2)-8.567;

cpH2=-5.811E-5*x(2)^2+3.478E-2*x(2)+22.58;

deltacp=cpnparaf-cpnolef-cpH2;

deltacpnovo=cpiparaf-cpiolef-cpH2;

sum=ynparaf*cpnparaf+yiparaf*cpiparaf+ynolef*cpnolef+yiolef*cpiolef+ynaft*cpnaft+yaromat*cparomat+cpH2*yH2;%cp total

Hfnolef=3.333E-7*x(2)^2-6.782E-4*x(2)-7.592E-2;

Hfiolef=1.088E-6*x(2)^2-2.128E-3*x(2)-0.5123;

Hfnparaf=2.063E-5*x(2)^2-4.207E-2*x(2)-36.08;

Hfiparaf=4.187E-5*x(2)^2-1.025E-1*x(2)-92.99;

deltaHr=(Hfnparaf-Hfnolef)*1000;%J/mol

deltaHrnovo=(Hfiparaf-Hfiolef)*1000;

%derivadas para n-olefinas

der(1)=((-ra)*rcat*(1-fhi)*Ar)/Fnolef;% conversao ao longo do reactor dx/dz

%der(2) =(-ra)*rcat*Ar*(1-fhi)*(-deltaHr)/(Fnolef*(sum+x(1)*deltacp)); %dT/dz

der(2)=0;

% der(3) =-beta0*(x(2)/T0)*(P0/x(3))*(1+ef*x(1)); % dp/dz

der(3)=0;

%derivadas para i-olefinas

%der(1)=((-rb)*rcat*(1-fhi)*Ar)/Fiolef;% conversao ao longo do reactor dx/dz

%der(2) =(-rb)*rcat*Ar*(1-fhi)*(-deltaHrnovo)/(Fiolef*(sum+x(1)*deltacpnovo));

%dT/dz

% der(2)=0;

% der(3) =-beta0*(x(2)/T0)*(P0/x(3))*(1+ef*x(1)); % dp/dz

%der(3)=0;

der = der(:) ; % This ensures that the vector returned is a column vector

ODE SOLVER

```
z0=0; % Start distance
zf=13.5;% Stop distance
x0 = [0 460 2]; % Initial conditions
[z,s] = ode45(@ reactor,[z0,zf],x0);
x = s(:,1);
T = s(:,2);
P = s(:,3);
a=[x T P]
%subplot (3,3,1)
plot(z,s(:,1))
xlabel('z');
ylabel('conversao');
%subplot (3,3,2)
%plot(z,s(:,2))
xlabel('z');
ylabel('T,K');
%subplot (3,3,3)
plot (z,s(:,3))
xlabel('Z,m');
ylabel('P, atm');
shg
```

X. ANEXOS

Nesta parte do trabalho estão anexados todos os dados e informações necessários e importantes utilizados no desenvolvimento deste trabalho.

A. Artigo sobre a hidrogenação de 1-hexeno;

KINETICS OF HYDROGENATION OF 1-HEXENE IN THE PRESENCE OF
AROMATIC HYDROCARBONS ON PALLADIUM SULFIDE CATALYST

T. M. Matveeva, N. V. Nekrasov,
M. M. Kostyukovskii, M. D. Navalikhina,
A. A. Krichko, and S. L. Kiperman

UDC 541.127:542.941.7:547.313.6

The selective hydrogenation of olefins in the presence of aromatic hydrocarbons [1] is of great practical and theoretical interest. We have investigated the kinetics of the hydrogenation of 1-hexene on palladium sulfide catalyst [2] in the vapor phase in the presence of excess benzene, toluene, or mixed xylenes, and also without these aromatic hydrocarbons.

EXPERIMENTAL

The reaction kinetics were studied in a gradientless flow-circulating unit analogous to that described in [3]. The experiments were performed in the vapor phase at atmospheric pressure. The 1-hexene was fed to the system in a saturated stream of gas (H_2 , D_2 , He) obtained in a thermostated saturator.

We used a commercial $PdS/\gamma-Al_2O_3$ catalyst (palladium content 0.475%, sulfur 0.22%, specific surface area of support $190\text{ m}^2/\text{g}$, specific pore volume $0.602\text{ cm}^3/\text{g}$, porosity 64.4%, bulk density 0.67 g/cm^3 [2, 4]), which had operated under commercial conditions for more than 300 h. The catalyst was reduced for 4 h at 200°C in a stream of H_2 .

In order to check the constancy of catalyst activity, experiments were run periodically under conditions adopted as standard.

N. D. Zelinskii Institute of Organic Chemistry, Academy of Sciences of the USSR, Moscow. Institute of Fossil Fuels, Ministry of the Coal Industry of the USSR, Moscow. Translated from *Izvestiya Akademii Nauk SSSR, Seriya Khimicheskaya*, No. 6, pp. 1243-1248, June, 1982. Original article submitted August 7, 1981.

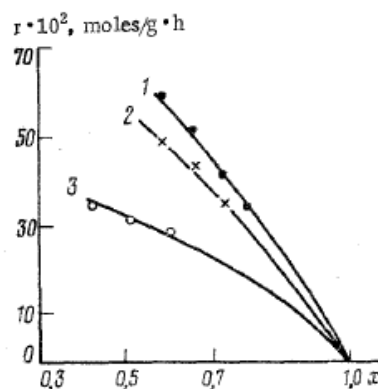


Fig. 1

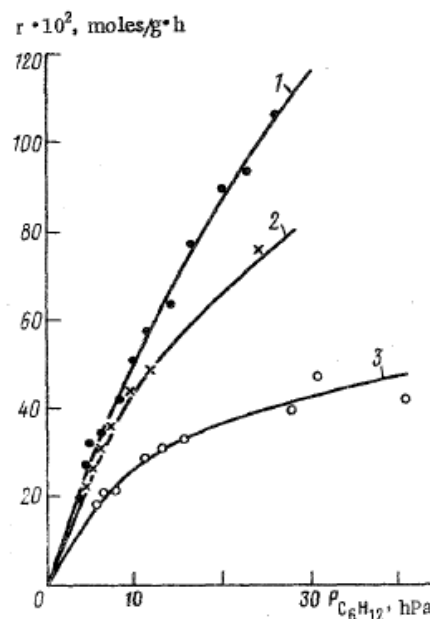


Fig. 2

Fig. 1. Hydrogenation rate as a function of conversion, with $P_{C_6H_{12}} = 26.6$ hPa at following temperatures, °C: 1) 80; 2) 60; 3) 40.

Fig. 2. Hydrogenation rate as a function of running concentrations of 1-hexene with $P_{H_2} = 950$ hPa at following temperatures, °C: 1) 80; 2) 60; 3) 40. Continuous curves were calculated by the use of Eq. (14).

The product composition was determined in an LKhM-8MD chromatograph at approximately 20°C in a column packed with 15% triethylene glycol n-butyrate on Chromosorb W. The isotope composition of the original hexene and the reaction products in the experiments with deuterium were determined in an MI-1309 mass spectrometer after preliminary separation of the hydrocarbons in a preparative chromatograph. In calculating the mass spectra, we introduced the usual correction for the content of heavy isotopes. The character of exchange was rated in terms of the following parameters:

- 1) Fraction of deuterium atoms (%) in hydrocarbon molecules

$$D = \varphi/n \quad (1)$$

$$\varphi = \sum_{i=1}^n i d_i \quad (2)$$

where d_i is the fraction of molecules (%) containing i atoms of D; n is the total number of hydrogen atoms in the hydrocarbon molecule.

- 2) Average number of D atoms in the hydrocarbon molecule

$$\bar{M} = \varphi/100 \quad (3)$$

DISCUSSION OF RESULTS

At 80°C, a decrease in the grain size from 2-3 mm to 0.25-0.5 mm leads to an approximately 50% increase in the reaction rate; a further reduction of grain size from 0.25-0.5 mm to 0.18-0.25 mm does not change the reaction rate. The possibility of internal diffusion retardation with small catalyst grain sizes was tested by evaluating the Weisz criterion [5]; this showed that in the region investigated, there is no internal diffusion retardation.

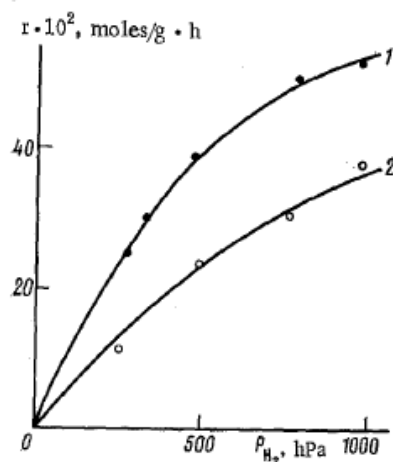


Fig. 3

Fig. 3. Hydrogenation rate as a function of partial pressure of hydrogen with $P_{C_6H_{12}} = 14.2$ hPa at following temperatures, °C: 1) 80; 2) 40. Continuous curves were calculated by the use of Eq. (14).

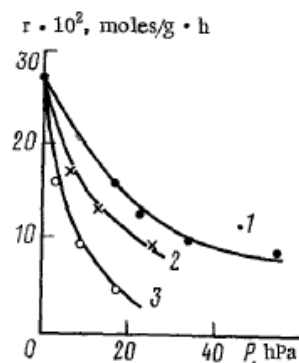


Fig. 4

Fig. 4. Hydrogenation rate as a function of concentration of aromatic hydrocarbon at 80°C with $P_{C_6H_{12}}^0 = 13.2$ hPa. 1) Benzene; 2) toluene; 3) xylenes. Continuous curves were calculated by the use of Eq. (14).

The hydrogenation is accompanied by migration of the double bond along the hydrocarbon chain; no skeletal isomerization is observed under the conditions of our experiment. The isomerization rate is approximately 10 times the hydrogenation rate. Since the hydrogenation rates of the various hexenes could be different [3, 6], our calculations of the kinetic parameters were based only on the results of those experiments in which the composition of the isomeric hexenes was little different from the equilibrium concentration (the degree of approach to equilibrium in the isomerization reaction was 0.7–0.9).

The curve for the variation of reaction rate with conversion (Fig. 1) is convex upward, indicating the absence of any retardation of the reaction by its products [7]. In fact, the addition of a fivefold excess of n-hexane to the 1-hexene does not change the reaction rate.

The reaction rate varies nonlinearly with the concentration of the original substances, i.e., with the concentration of 1-hexene at a constant H_2 concentration, or with the concentration of H_2 at a constant hexene concentration; see Figs. 2 and 3.

In the presence of aromatic hydrocarbons, the hexene hydrogenation rate is much lower (Fig. 4), with xylenes retarding the reaction to a greater degree than the toluene or benzene. Under the reaction conditions, the aromatic hydrocarbons do not undergo any change whatever.

In order to determine whether H_2 participates in the slow stages, we measured kinetic isotope effects in the reactions of isomerization and hydrogenation by replacing hydrogen by deuterium; the rates of these reactions were compared at the same concentration of hexenes and with identical concentrations of H_2 or D_2 . As can be seen from Table 1, the rates of both reactions are lower when H_2 is replaced by D_2 , indicating that H_2 does participate in the slow stages of hydrogenation and isomerization. Isotope exchange in hexene proceeds at a lower rate than hydrogenation (Table 2). Hexane is exchanged to a smaller degree. Attention is directed to the presence of a considerable amount of hexane- d_0 and hexane- d_1 , which can be formed only by interaction of the hexene (or a semihydrogenated form) with H_2 . The sole source of H atoms in the interaction of 1-hexene with D_2 is the hexene molecule. Consequently, the hydrogen that is released in isomerization (or exchange) of hexenes can participate in the hydrogenation of hexenes to hexane. The formation of alkanes enriched in light hydrogen in the interaction of olefins with deuterium has been observed previously; see for example [8, 9]. In order to explain this phenomenon, the proposed mechanism postulates fast interconversion of the olefin with the semihydrogenated form under conditions of a deficiency of dissociatively adsorbed deuterium on the surface [9].

TABLE 1. Kinetic Isotope Effects (β) in Hydrogenation and Isomerization of 1-Hexene† ($P^{\circ}_{C_6H_{12}} = 26.3$, $P^{\circ}_{H_2} = P^{\circ}_{D_2} = 968$ hPa)

System	T, °C	Conversion	r, mmol/ g · h	β
Hydrogenation				
1-Hexene+H ₂	80	0,713	717	1,4
1-Hexene+D ₂	80	0,703	518	
1-Hexene+H ₂	40	0,396	469	1,5
1-Hexene+D ₂	40	0,448	350	
Isomerization				
1-Hexene+H ₂	40	0,503	1023	1,5
1-Hexene+D ₂	40	0,516	899	

† r is the reaction rate; and $P^{\circ}_{C_6H_{12}}$, $P^{\circ}_{H_2}$, and $P^{\circ}_{D_2}$ are the partial pressures of hexene, hydrogen, and deuterium.

The results we have obtained, in combination with results reported in [8, 9], enable us to describe the processes of hydrogenation and isomerization of 1-hexene by the following stagewise scheme (Z is a surface center):

Stage	Stoichiometric nos. of stages on pathways *
	I II III
1. $H_2 + 2Z \rightleftharpoons 2ZH$	1 0 0
2. $C_6H_9-CH=CH_2 + Z \rightleftharpoons (C_6H_9-CH=CH_2)Z$	1 1 0
3. $(C_6H_9-CH=CH_2)Z + HZ \rightleftharpoons (C_6H_9-CH-CH_3)Z + Z$	1 1 0
4. $(C_6H_9-CH-CH_3)Z + Z \rightleftharpoons (C_6H_7-CH=CH-CH_3)Z + HZ$	0 1 0
5. $(C_6H_7-CH=CH-CH_3)Z \rightleftharpoons C_6H_7-CH=CH-CH_3 + Z$	0 1 -1
6. $(C_6H_9-CH-CH_3)Z + HZ \rightleftharpoons C_6H_{11} + 2Z$	1 0 0
7. $(C_6H_7-CH=CH-CH_3)Z + HZ \rightleftharpoons (C_6H_7-CH-C_2H_5)Z + Z$	0 0 1
8. $(C_6H_7-CH-C_2H_5)Z + Z \rightleftharpoons (C_6H_5-CH=CH-C_2H_5)Z + HZ$	0 0 1
9. $(C_6H_5-CH=CH-C_2H_5)Z \rightleftharpoons C_6H_5-CH=CH-C_2H_5 + Z$	0 0 1
10. $C_6H_6 + Z \rightleftharpoons C_6H_6Z$	0 0 0
11. $C_7H_8 + Z \rightleftharpoons C_7H_8Z$	0 0 0
12. $C_8H_{10} + Z \rightleftharpoons C_8H_{10}Z$	0 0 0

*Pathway I: $C_6H_9CH=CH_2 + H_2 \rightarrow C_6H_{11}$. II: $C_6H_9CH=CH_2 \rightarrow C_6H_7CH=CHCH_3$. III: $C_6H_7CH=CHCH_3 \rightarrow C_6H_5CH=CHC_2H_5$.

Pathway I is the hydrogenation of 1-hexene; pathway II is the isomerization of 1-hexene to 2-hexene; pathway III is the isomerization of 2-hexene to 3-hexene.

According to this scheme, the isomerization proceeds by addition of an H atom to adsorbed hexene and subsequent splitting of an H atom from another CH₂ group. The hydrogenation proceeds as a result of addition of a second atom of hydrogen to the semihydrogenated form. When the reaction is performed in the presence of deuterium, the hydrogen that is released in the isomerization can participate in hydrogenation, leading to the formation of products enriched in light hydrogen (hexanes d₀ and d₁). Stages 10-12 are stages of aromatic hydrocarbon adsorption. Stages 3, 4, 6, and 7 are assumed to be slow and practically irreversible; the other stages are very nearly equilibrium stages.

According to the theory of stationary reactions [10], the net rate of each stage in the forward and reverse directions r_s and r_{-s} is related to the rates of the reactions along all independent pathways by the equality where

$$r_s - r_{-s} = \sum_{N=1}^N v_s^N r^N \quad (4)$$

where v_s^N is the stoichiometric number of stage s along pathway N . It follows from Eq. (4) that the hydrogenation rate must be equal to the rate of stage 6, since its stoichiometric numbers along the other pathways are equal to zero.

TABLE 2. Isotope Distribution in Hexenes and Hexane in Interaction of 1-Hexene with Deuterium*

Substance	T., °C	d ₉	d ₁	d ₆	d ₅	d ₄	d ₃	d ₂	d ₇	d ₈	d ₅	d ₆	d ₁₀	d ₁₁	d ₁₂	d ₁₃	d ₁₄	\bar{M}	D, %	Conversion
Hexenes	40	52,6	21,6	11,3	6,7	3,8	2,0	4,1	0,5	0,3	0,1							1,0	8,6	0,57
Hexane	40	11,2	15,6	17,9	14,8	12,3	10,8	6,1	4,2	3,0	1,7		1,0	0,5	0,3	0,1		3,2	23,1	
Hexenes	80	53,0	13,2	8,4	6,3	5,1	3,8	2,9	2,2	1,7	1,3		4,0	0,7	0,5			1,7	14,2	0,70
Hexane	80	3,8	6,9	9,3	9,5	10,0	10,4	10,2	9,5	8,4	7,0		5,5	4,2	2,8	1,7	0,8	5,7	40,8	

 *(P° C₆H₁₂ = 26.3, P° D₂ = 966 hPa).

We will designate the partial pressures of 1-hexene, 2-hexene, 3-hexene, hydrogen, benzene, toluene, and xylenes by $\gamma_1 P_{C_6H_{12}}$, $\gamma_2 P_{C_6H_{12}}$, and $\gamma_3 P_{C_6H_{12}}$ (here, γ_1 , γ_2 , and γ_3 are the mole fractions of 1-hexene, 2-hexene, and 3-hexene), P_{H_2} , $P_{C_6H_6}$, $P_{C_7H_8}$ and $P_{C_8H_{10}}$. We will designate the volatilities of the adsorbed compounds 1-hexene, 2-hexene, 3-hexene, the semihydrogenated form $C_6H_{13}Z$, benzene, toluene, xylenes, and hydrogen as p_1 - p_7 and p_H , respectively. The reaction rate r along pathway I will be expressed by the rate of stage 6, which in turn is described by the equation [11]

$$r = r_6 = \frac{k_6' p_6 p_H}{M^{2\alpha'}} \quad (5)$$

where

$$M = a_1 p_1 + a_2 p_2 + a_3 p_3 + a_4 p_4 + a_H p_H + a_5 p_5 + a_6 p_6 + a_7 p_7 \quad (6)$$

$a_1 \dots a_7$ and a_H are the coefficients of adsorption of these compounds on the most adsorptive sites of the catalyst surface; α' is the ratio of linearity ($0 \leq \alpha' \leq 1$) or a factor containing this ratio.

Equation (5) was derived on the assumption that the reaction proceeds in the region of intermediate coverage of an inhomogeneous surface that is characterized by a uniform or exponential distribution of heats of formation of surface compounds, such that each of these quantities, when the transition is made from one section of the surface to another, will change identically. For the region of high degrees of coverage, the differences between the reaction rates on homogeneous and inhomogeneous surfaces proved to be formal, reflected only in the physical meaning of the constants; in the equality (5), formally, $\alpha' \approx 1$. The rates of stages 3 and 4 are expressed [11] as

$$r_3 = \frac{k_3' p_1 p_H}{M^{2\alpha'}} \quad (7)$$

$$r_4 = \frac{k_4' p_4}{M^{2\alpha'}} \quad (8)$$

From the conditions that the formation and consumption of the semihydrogenated species are stationary, we have

$$\frac{k_3' p_1 p_H}{M^{2\alpha'}} - \left(\frac{k_4' p_4}{M^{2\alpha'}} + \frac{k_6' p_4 p_H}{M^{2\alpha'}} \right) = 0 \quad (9)$$

Whence

$$p_4 = \frac{k_3' p_1 p_H}{k_4' + k_6' p_H} \quad (10)$$

k_3' , k_4' , and k_6' are the rate constants of stages 3, 4, and 6. In this expression, the quantity $k_6' p_H$ can be neglected in comparison with k_4' , since $r_4 \geq r_6$, and then

$$p_4 = \frac{k_3' p_1 p_H}{k_4'} \quad (11)$$

The volatilities of the adsorbed compounds are related to the partial pressures of the reaction components by the equalities

$$\begin{aligned} p_1 &= \gamma_1 P_{C_6H_{12}} & p_5 &= P_{C_6H_6} \\ p_2 &= \gamma_2 P_{C_6H_{12}} & p_6 &= P_{C_7H_8} \\ p_3 &= \gamma_3 P_{C_6H_{12}} & p_7 &= P_{C_8H_{10}} \\ p_H &= K P_{H_2}^{0.5} \end{aligned} \quad (12)$$

K is the equilibrium constant of H_2 dissociation. Then, substituting the corresponding expressions into Eq. (5) and taking into account the fact that the data used in the calculations pertain to experiments in which the ratio of hexenes is close to the equilibrium ratio, we have

TABLE 3. Constants of Eq. (14)

T, °C	α	$k \cdot 10^2$ moles/ (hPa ^{1.5} ·g·h)	k_1 , hPa ⁻¹	k_2 , hPa ^{-0.5}	k_3 , hPa ^{-0.5}	k_4 , hPa ^{-0.5}	k_5 , hPa ^{-0.5}
80	0,5	0,203	0,0188	0,0243	1,63	3,23	11,6
60	0,5	0,193	0,0306	0,188	3,51	6,40	20,3
40	0,5	0,183	0,0531	1,89	8,36	13,9	40,1

$$a_1\gamma_1P_{C_6H_6} + a_2\gamma_2P_{C_6H_4} + a_3\gamma_3P_{C_6H_2} = (a_1\gamma_1 + a_2\gamma_2 + a_3\gamma_3) P_{C_6H_2} = a^*P_{C_6H_2} \quad (13)$$

$$r_{hyd} = \frac{kP_{C_6H_6}P_{H_2}}{(P_{H_2}^{0.5} + k_1P_{C_6H_6}P_{H_2}^{0.5} + k_2P_{C_6H_4} + k_3P_{C_6H_2} + k_4P_{C_6H_6} + k_5P_{C_6H_2})^{2\alpha}} \quad (14)$$

k , k_1 , k_2 , k_3 , k_4 , and k_5 are constants that include the adsorption coefficients. The constants of Eq. (14) were calculated in a BESM-6 computer, using the FUMILI program. The best agreement between calculated and experimental data was obtained with the values of the constants listed in Table 3. Here the standard deviation was 10%, and the maximum deviation of single experiments was 25%.

CONCLUSIONS

A kinetic study has been made of 1-hexene hydrogenation on palladium sulfide catalyst at atmospheric pressure in the presence of benzene, toluene, or xylenes, and a kinetic model of the process has been established, according to which the aromatic hydrocarbons retard the reaction as a consequence of adsorptive displacement. The isomerization of hexene (double bond shift) under hydrogenation conditions proceeds at a considerably higher rate than does the hydrogenation.

When hydrogen is replaced by deuterium, kinetic isotope effects are observed in both the hydrogenation and the isomerization; this indicates that hydrogen participates in the slow stages of both reactions.

LITERATURE CITED

1. A. B. Vol'-Épshtein, A. A. Krichko, and T. N. Mukhina, Composition of Liquid Products from Pyrolysis and Methods for Processing These Products (Thematic Review) [in Russian], Series "Neftekhimiya i Slantsepererabotka" [Petroleum Chemistry and Shale Processing], TsNIIÉNeftekhim, Moscow (1969).
2. Kh. M. Minachev, M. A. Ryashentseva, and A. M. Rubinshtein, Izd. Akad. Nauk SSSR, Otd. Khim. Nauk, p. 820 (1959).
3. A. A. Andreev and S. L. Kiperman, Kinet. Katal., **6**, 869 (1965).
4. N. N. Khorkova, A. D. Berents, A. B. Vol'-Épshtein, S. G. Gargarin, and A. A. Krichko, Neftekhimiya, **14**, 828 (1974).
5. P. B. Weisz, Science, **123**, 887 (1956).
6. Y. Nakamura and H. Hirai, Chem. Lett., p. 165 (1976).
7. G. S. Bashkistrova and S. L. Kiperman, Kinet. Katal., **11**, 631 (1970).
8. G. C. Bond and P. B. Wells, in: Catalysis - Physical Chemistry of Heterogeneous Catalysis [Russian translation], Mir, Moscow (1967), p. 365.
9. O. Ozaki, Isotope Studies of Heterogeneous Catalysis [in Russian], Atomizdat, Moscow (1979), pp. 98-102.
10. S. L. Kiperman, Principles of Chemical Kinetics and Heterogeneous Catalysis [in Russian], Khimiya, Moscow (1979), p. 157.
11. S. L. Kiperman, Introduction to the Kinetics of Heterogeneous Catalytic Reactions [in Russian], Nauka, Moscow (1964), p. 180.

B. Artigo sobre a hidrogenação de olefinas c6 a c9;

KINETICS OF THE HYDROGENATION OF C₆-C₉ OLEFINS IN THE PRESENCE
OF AROMATIC HYDROCARBONS ON A PALLADIUM SULFIDE CATALYSTT. M. Matveeva, N. V. Nekrasov,
M. M. Kostyukovskii, and S. L. Kiperman

UDC 541.127:542.941.7:547.313

The investigation of the main rules governing the selective hydrogenation of olefins in the presence of aromatic hydrocarbons is of great practical and theoretical interest [1]. We have therefore studied the kinetics of hydrogenation of 1-hexene [2]. In the present work this study has been expanded to the hydrogenation of isohexenes with different structures: 1-heptene, 1-octene, and 1-nonene on a palladium sulfide catalyst [3] in the presence of an excess of benzene, toluene, or a mixture of xylenes, and in their absence.

EXPERIMENTAL

The kinetics of the reaction were studied on a flow-through recirculating setup, described in [4]. The tests were carried out in the vapor phase at atmospheric pressure and 40-80°. The olefins were introduced into the system by passing a saturated gas stream (H₂, D₂, He) through thermostated saturators. The characteristics of the catalyst and the conditions for its reduction are given in [2, 3]. The activity of the catalyst was checked periodically by carrying out tests under standard conditions. The composition of the products was determined on a LKhM-8MD chromatograph, using a 5-m column packed with 12% Triton X-303 on Celite 545.

DISCUSSION OF RESULTS

It has been demonstrated in [2] that the hydrogenation of 1-hexene proceeds in the kinetic region. Since the hydrogenation rates of the other olefins studied were found to be the same or lower than the hydrogenation rate of 1-hexene (Fig. 1), it can be assumed that the investigation has been carried out in the kinetic region. The hydrogenation is accompanied by a migration of the double bond along the hydrocarbon chain; the rate of this isomerization was found to be higher than the hydrogenation rate. Skeletal isomerization was not observed under the experimental conditions used.

The kinetic hydrogenation rules were similar for all the C₆-C₉ olefins studied. The shape of the curves representing the hydrogenation rate as function of the degree of conversion (Fig. 2) indicates the absence of reaction inhibition by the product [5]. The reaction rate increases nonlinearly with the increasing partial pressure of the initial substances: the olefin (at a constant H₂ concentration) and H₂ (at a constant olefin concentration) (Figs. 3, 4).

In the presence of aromatic hydrocarbons the hydrogenation rate decreases strongly (Fig. 5), whereby the xylenes inhibit the reaction more strongly than toluene and benzene. Under the reaction conditions the aromatic hydrocarbons remain unchanged. It can be assumed that their influence is based on the competing adsorption of the aromatic and unsaturated hydrocarbons. IR studies have shown that benzene is adsorbed more strongly on the surface of the palladium sulfide catalyst than 1-hexene.

Table 1 shows the influence of replacement of the hydrogen by deuterium in the hydrogenation and isomerization of 2-methyl-2-pentene. Data of the conversion of 1-hexene are also added for comparison [2]. The experiments with H₂ and D₂ were carried out with the same amount of catalyst and similar conversion rates were obtained by varying the volume velocity. The existence of a kinetic isotope effect indicates that the hydrogen participates in the slow stages of both reactions.

TABLE 1. Kinetic Isotope Effects (β) on Hydrogenation and Isomerization

System	T., °C	Degree of conversion	r , mmole/g · h	β
Hydrogenation*				
1-Hexene + H ₂	80	0,713	717	1,4
1-Hexene + D ₂	80	0,703	518	
2-MP-2 + H ₂	80	0,661	235	1,6
2-MP-2 + D ₂	80	0,692	143	
Isomerization†				
1-Hexene + H ₂	40	0,530	1023	1,5
1-Hexene + D ₂	40	0,513	699	
2-MP-2 + H ₂	80	0,140	50	1,6
2-MP-2 + D ₂	80	0,150	31	

*At equilibrium composition of the isomers.

†The reaction was carried out with a small amount of catalyst (0.01 g), so that the hydrogenation was negligible.

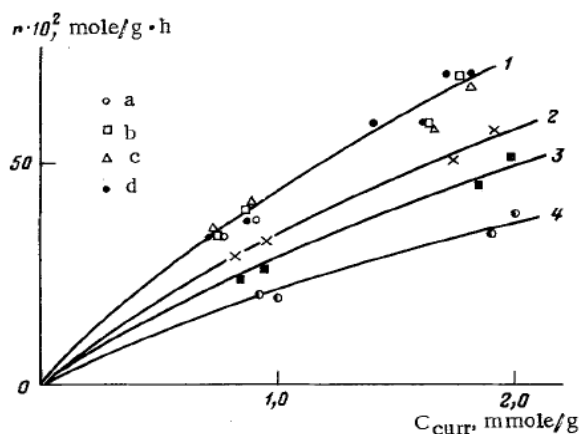


Fig. 1. Hydrogenation rate as function of the the current olefin concentration at 80°: 1) 1-hexene (a); 1-heptene (b); 1-octene (c); 1-nonene (d); 2) 4-M-1-P; 3) 3-M-1-P; 4) 3-M-2-P.

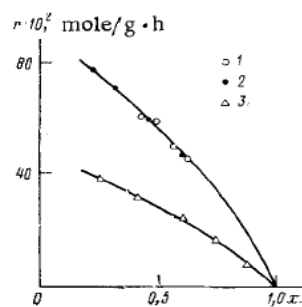


Fig. 2. Hydrogenation rate as function of the degree of conversion; $P^\circ = 26.3$ gPa, 80°. 1) 1-Hexene; 2) 1-nonene; 3) 4-M-2-P (the solid curves represent the values calculated from Eqs. (1)-(3)).

The hydrogenation and isomerization of olefins in the presence of aromatic hydrocarbons is described by a scheme of stages, analogous to that shown in [2]. It is demonstrated in [2] that the hydrogenation of 1-hexene can be described by the kinetic equation

$$r = \frac{k P_1 P_{H_2}}{P_{H_2}^{0.5} + k_1 P_1 P_{H_2}^{0.5} + k_2 P_1 + k_b P_b + k_t P_t + k_x P_x} \quad (1)$$

where P_1 , P_{H_2} , P_b , P_t , P_x are the partial pressures of the olefin, H₂, benzene, toluene, and the equilibrium mixture of xylenes respectively; k , k_1 , k_2 , k_b , k_t , k_x are constants which

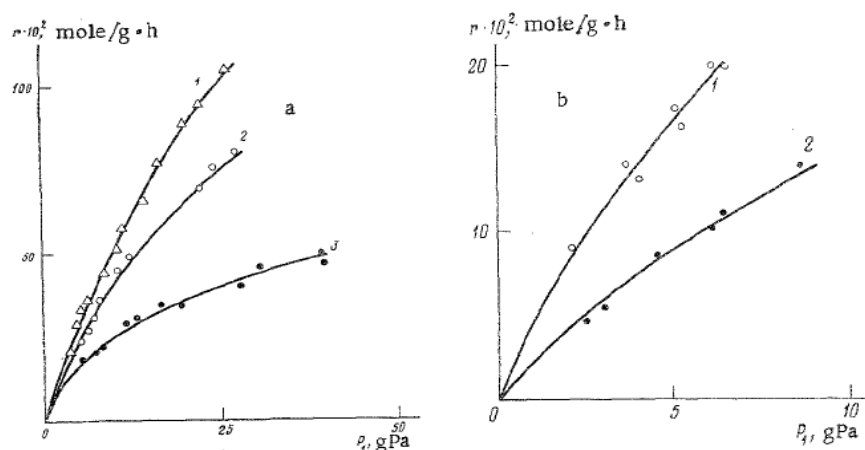


Fig. 3. Hydrogenation rate as function of the current partial pressure of the olefin at the temperature, °C, 1-hexene (a): 1) 80; 2) 60; 3) 40°; 2-M-2-P (b): 1) 80; 2) 40° (solid curves calculated from Eqs. (1)-(3)).

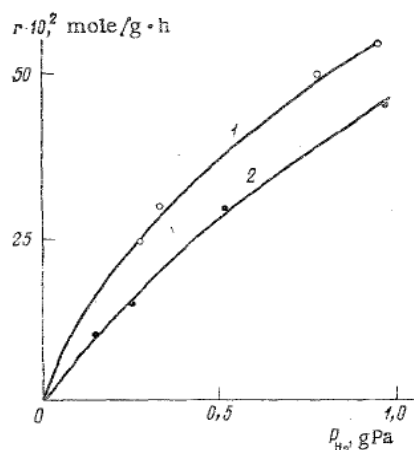


Fig. 4. Hydrogenation rate as function of the partial pressure of H_2 at 80°: 1) 1-hexene; 2) 4-M-2-P (solid curves calculated from Eqs. (1)-(3)).

include the adsorption coefficients. The values of the constants are given in Table 2. Since the rules governing the hydrogenation of olefins were found to be similar, their hydrogenation rates can be described by Eq. (1).

In the separate hydrogenation of 4-methyl-2-pentene, 2-methyl-1-pentene, and 2-methyl-2-pentene mixture of all three isomers actually take part in the process, due to rapid isomerization, regardless of the fact which of them had been the initial one. Although isomerization proceeds more rapidly than hydrogenation, an equilibrium was not reached in isomerization; this allowed us to vary the ratio between the isomers by choosing one of them as the initial olefin. This allowed us to determine the rates of hydrogenation and isomerization of each of the methylpentenes separately. In this case the hydrogenation rate of each of the methylpentenes is given by the kinetic equations

$$r_1 = \frac{(k_1 P_1 + k_2 P_2 + k_3 P_3) P_{H_2}}{M} \quad (2)$$

$$M = P_{H_2}^{0.5} + (k_4 P_1 + k_5 P_2 + k_6 P_3) P_{H_2}^{0.5} + k_7 P_1 + k_8 P_2 + k_9 P_3 + k_b P_b + k_t P_t + k_x P_x \quad (3)$$

TABLE 2. Constants for Eq. (1)

T., °C	$k \cdot 10^2$, mole/g · h · gPa ^{1.5}	k_1 , gPa ⁻¹	k_2	k_b	k_t	k_x
			gPa ^{-0.5}			
40	0,148	0,113	0,461	2,67	4,02	11,3
60	0,185	0,022	0,571	1,28	2,10	6,1
80	0,225	0,005	0,690	0,67	1,18	2,9
E*, kJ/mole	9,6	-71,1	9,2	-31,1	-28,4	-31,7

*Activation energy or parameter which characterizes the temperature dependence of the constants.

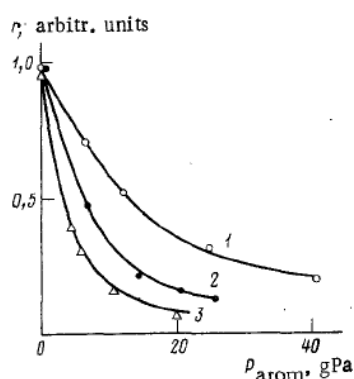


Fig. 5. Hydrogenation rate of methylpentenes as function of the amount of aromatic compounds added at 80°: 1) benzene; 2) toluene; 3) equilibrium mixture of xylenes (solid curves calculated from Eqs. (1)-(3)).

where P_1 , P_2 , P_3 are the partial pressures of 4-methyl-2-pentene (4-M-2-P), 2-methyl-2-pentene (2-M-2-P), and 2-methyl-1-pentene (2-M-1-P) respectively.

The accumulation rate of each methylpentene in the case of simultaneous hydrogenation and isomerization is given by the equations

$$r_{4-M-2-P} = \frac{(k_{10}P_2 - k_{11}P_1)P_{H_2}^{0.5} - k_1P_1P_{H_2}}{M} \quad (4)$$

$$r_{2-M-2-P} = \frac{(k_{11}P_1 - k_{10}P_2)P_{H_2}^{0.5} - k_2P_2P_{H_2} - (k_{12}P_2 - k_{13}P_3)P_{H_2}^{0.5}}{M} \quad (5)$$

$$r_{2-M-1-P} = \frac{(k_{12}P_2 - k_{13}P_3)P_{H_2}^{0.5} - k_3P_3P_{H_2}}{M} \quad (6)$$

The rates were calculated from the kinetic equations (1)-(6) on a BESM-6 computer, using a modified FUMILI program and the values of the constants given in Tables 2 and 3. The mean-square deviation of the calculated data from the experimental ones was 19-22%. The confidence interval of the calculated constants of Eqs. (1)-(6) with a probability of 95% was equal to $\pm 15\%$.

The kinetic equations (2) and (3) describe hydrogenation of mixtures of different compositions. In order to extend this kinetic model to other mixtures, we have prepared synthetic blends with different compositions. By assuming a simple interaction, i.e., adsorptive displacement of one component of the reaction mixture by another from the catalyst surface and by applying the above equations for individual hydrogenations, the hydrogenation rates of, for instance, mixtures of 1-hexene and 1-nonene can be expressed by

TABLE 3. Constants for Eqs. (2)-(6)*

T., °C	$k_1 \cdot 10^2$			$k_2 \cdot 10^2$			$k_3 \cdot 10^2$			k_4			k_5			k_6			$10^2 \cdot \text{mole/g} \cdot \text{h} \cdot \text{gPa}^{1.5}$						gPa^{-1}						$10^2 \cdot \text{mole/g} \cdot \text{h} \cdot \text{gPa}^{1.5}$						$\text{gPa}^{-0.5}$																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																				
	$k_1 \cdot 10^2$	$k_3 \cdot 10^2$	$k_5 \cdot 10^2$	$k_2 \cdot 10^2$	k_4	k_6	k_5	k_7	k_8	k_{10}	k_{11}	k_{12}	k_{13}	k_{15}	k_{17}	k_{19}	k_{21}	k_{23}	k_{25}	k_{27}	k_{29}	k_{31}	k_{33}	k_{35}	k_{37}	k_{39}	k_{41}	k_{43}	k_{45}	k_{47}	k_{49}	k_{51}	k_{53}	k_{55}	k_{57}	k_{59}	k_{61}	k_{63}	k_{65}	k_{67}	k_{69}	k_{71}	k_{73}	k_{75}	k_{77}	k_{79}	k_{81}	k_{83}	k_{85}	k_{87}	k_{89}	k_{91}	k_{93}	k_{95}	k_{97}	k_{99}	k_{101}	k_{103}	k_{105}	k_{107}	k_{109}	k_{111}	k_{113}	k_{115}	k_{117}	k_{119}	k_{121}	k_{123}	k_{125}	k_{127}	k_{129}	k_{131}	k_{133}	k_{135}	k_{137}	k_{139}	k_{141}	k_{143}	k_{145}	k_{147}	k_{149}	k_{151}	k_{153}	k_{155}	k_{157}	k_{159}	k_{161}	k_{163}	k_{165}	k_{167}	k_{169}	k_{171}	k_{173}	k_{175}	k_{177}	k_{179}	k_{181}	k_{183}	k_{185}	k_{187}	k_{189}	k_{191}	k_{193}	k_{195}	k_{197}	k_{199}	k_{201}	k_{203}	k_{205}	k_{207}	k_{209}	k_{211}	k_{213}	k_{215}	k_{217}	k_{219}	k_{221}	k_{223}	k_{225}	k_{227}	k_{229}	k_{231}	k_{233}	k_{235}	k_{237}	k_{239}	k_{241}	k_{243}	k_{245}	k_{247}	k_{249}	k_{251}	k_{253}	k_{255}	k_{257}	k_{259}	k_{261}	k_{263}	k_{265}	k_{267}	k_{269}	k_{271}	k_{273}	k_{275}	k_{277}	k_{279}	k_{281}	k_{283}	k_{285}	k_{287}	k_{289}	k_{291}	k_{293}	k_{295}	k_{297}	k_{299}	k_{301}	k_{303}	k_{305}	k_{307}	k_{309}	k_{311}	k_{313}	k_{315}	k_{317}	k_{319}	k_{321}	k_{323}	k_{325}	k_{327}	k_{329}	k_{331}	k_{333}	k_{335}	k_{337}	k_{339}	k_{341}	k_{343}	k_{345}	k_{347}	k_{349}	k_{351}	k_{353}	k_{355}	k_{357}	k_{359}	k_{361}	k_{363}	k_{365}	k_{367}	k_{369}	k_{371}	k_{373}	k_{375}	k_{377}	k_{379}	k_{381}	k_{383}	k_{385}	k_{387}	k_{389}	k_{391}	k_{393}	k_{395}	k_{397}	k_{399}	k_{401}	k_{403}	k_{405}	k_{407}	k_{409}	k_{411}	k_{413}	k_{415}	k_{417}	k_{419}	k_{421}	k_{423}	k_{425}	k_{427}	k_{429}	k_{431}	k_{433}	k_{435}	k_{437}	k_{439}	k_{441}	k_{443}	k_{445}	k_{447}	k_{449}	k_{451}	k_{453}	k_{455}	k_{457}	k_{459}	k_{461}	k_{463}	k_{465}	k_{467}	k_{469}	k_{471}	k_{473}	k_{475}	k_{477}	k_{479}	k_{481}	k_{483}	k_{485}	k_{487}	k_{489}	k_{491}	k_{493}	k_{495}	k_{497}	k_{499}	k_{501}	k_{503}	k_{505}	k_{507}	k_{509}	k_{511}	k_{513}	k_{515}	k_{517}	k_{519}	k_{521}	k_{523}	k_{525}	k_{527}	k_{529}	k_{531}	k_{533}	k_{535}	k_{537}	k_{539}	k_{541}	k_{543}	k_{545}	k_{547}	k_{549}	k_{551}	k_{553}	k_{555}	k_{557}	k_{559}	k_{561}	k_{563}	k_{565}	k_{567}	k_{569}	k_{571}	k_{573}	k_{575}	k_{577}	k_{579}	k_{581}	k_{583}	k_{585}	k_{587}	k_{589}	k_{591}	k_{593}	k_{595}	k_{597}	k_{599}	k_{601}	k_{603}	k_{605}	k_{607}	k_{609}	k_{611}	k_{613}	k_{615}	k_{617}	k_{619}	k_{621}	k_{623}	k_{625}	k_{627}	k_{629}	k_{631}	k_{633}	k_{635}	k_{637}	k_{639}	k_{641}	k_{643}	k_{645}	k_{647}	k_{649}	k_{651}	k_{653}	k_{655}	k_{657}	k_{659}	k_{661}	k_{663}	k_{665}	k_{667}	k_{669}	k_{671}	k_{673}	k_{675}	k_{677}	k_{679}	k_{681}	k_{683}	k_{685}	k_{687}	k_{689}	k_{691}	k_{693}	k_{695}	k_{697}	k_{699}	k_{701}	k_{703}	k_{705}	k_{707}	k_{709}	k_{711}	k_{713}	k_{715}	k_{717}	k_{719}	k_{721}	k_{723}	k_{725}	k_{727}	k_{729}	k_{731}	k_{733}	k_{735}	k_{737}	k_{739}	k_{741}	k_{743}	k_{745}	k_{747}	k_{749}	k_{751}	k_{753}	k_{755}	k_{757}	k_{759}	k_{761}	k_{763}	k_{765}	k_{767}	k_{769}	k_{771}	k_{773}	k_{775}	k_{777}	k_{779}	k_{781}	k_{783}	k_{785}	k_{787}	k_{789}	k_{791}	k_{793}	k_{795}	k_{797}	k_{799}	k_{801}	k_{803}	k_{805}	k_{807}	k_{809}	k_{811}	k_{813}	k_{815}	k_{817}	k_{819}	k_{821}	k_{823}	k_{825}	k_{827}	k_{829}	k_{831}	k_{833}	k_{835}	k_{837}	k_{839}	k_{841}	k_{843}	k_{845}	k_{847}	k_{849}	k_{851}	k_{853}	k_{855}	k_{857}	k_{859}	k_{861}	k_{863}	k_{865}	k_{867}	k_{869}	k_{871}	k_{873}	k_{875}	k_{877}	k_{879}	k_{881}	k_{883}	k_{885}	k_{887}	k_{889}	k_{891}	k_{893}	k_{895}	k_{897}	k_{899}	k_{901}	k_{903}	k_{905}	k_{907}	k_{909}	k_{911}	k_{913}	k_{915}	k_{917}	k_{919}	k_{921}	k_{923}	k_{925}	k_{927}	k_{929}	k_{931}	k_{933}	k_{935}	k_{937}	k_{939}	k_{941}	k_{943}	k_{945}	k_{947}	k_{949}	k_{951}	k_{953}	k_{955}	k_{957}	k_{959}	k_{961}	k_{963}	k_{965}	k_{967}	k_{969}	k_{971}	k_{973}	k_{975}	k_{977}	k_{979}	k_{981}	k_{983}	k_{985}	k_{987}	k_{989}	k_{991}	k_{993}	k_{995}	k_{997}	k_{999}	k_{1001}	k_{1003}	k_{1005}	k_{1007}	k_{1009}	k_{1011}	k_{1013}	k_{1015}	k_{1017}	k_{1019}	k_{1021}	k_{1023}	k_{1025}	k_{1027}	k_{1029}	k_{1031}	k_{1033}	k_{1035}	k_{1037}	k_{1039}	k_{1041}	k_{1043}	k_{1045}	k_{1047}	k_{1049}	k_{1051}	k_{1053}	k_{1055}	k_{1057}	k_{1059}	k_{1061}	k_{1063}	k_{1065}	k_{1067}	k_{1069}	k_{1071}	k_{1073}	k_{1075}	k_{1077}	k_{1079}	k_{1081}	k_{1083}	k_{1085}	k_{1087}	k_{1089}	k_{1091}	k_{1093}	k_{1095}	k_{1097}	k_{1099}	k_{1101}	k_{1103}	k_{1105}	k_{1107}	k_{1109}	k_{1111}	k_{1113}	k_{1115}	k_{1117}	k_{1119}	k_{1121}	k_{1123}	k_{1125}	k_{1127}	k_{1129}	k_{1131}	k_{1133}	k_{1135}	k_{1137}	k_{1139}	k_{1141}	k_{1143}	k_{1145}	k_{1147}	k_{1149}	k_{1151}	k_{1153}	k_{1155}	k_{1157}	k_{1159}	k_{1161}	k_{1163}	k_{1165}	k_{1167}	k_{1169}	k_{1171}	k_{1173}	k_{1175}	k_{1177}	k_{1179}	k_{1181}	k_{1183}	k_{1185}	k_{1187}	k_{1189}	k_{1191}	k_{1193}	k_{1195}	k_{1197}	k_{1199}	k_{1201}	k_{1203}	k_{1205}	k_{1207}	k_{1209}	k_{1211}	k_{1213}	k_{1215}	k_{1217}	k_{1219}	k_{1221}	k_{1223}	k_{1225}	k_{1227}	k_{1229}	k_{1231}	k_{1233}	k_{1235}	k_{1237}	k_{1239}	k_{1241}	k_{1243}	k_{1245}	k_{1247}	k_{1249}	k_{1251}	k_{1253}	k_{1255}	k_{1257}	k_{1259}	k_{1261}	k_{1263}	k_{1265}	k_{1267}	k_{1269}	k_{1271}	k_{1273}	k_{1275}	k_{1277}	k_{1279}	k_{1281}	k_{1283}	k_{1285}	k_{1287}	k_{1289}	k_{1291}	k_{1293}	k_{1295}	k_{1297}	k_{1299}	k_{1301}	k_{1303}	k_{1305}	k_{1307}	k_{1309}	k_{1311}	k_{1313}	k_{1315}	k_{1317}	k_{1319}	k_{1321}	k_{1323}	k_{1325}	k_{1327}	k_{1329}	k_{1331}	k_{1333}	k_{1335}	k_{1337}	k_{1339}	k_{1341}	k_{1343}	k_{1345}	k_{1347}	k_{1349}	k_{1351}	k_{1353}	k_{1355}	k_{1357}	k_{1359}	k_{1361}	k_{1363}	k_{1365}	k_{1367}	k_{1369}	k_{1371}	k_{1373}	k_{1375}	k_{1377}	k_{1379}	k_{1381}	k_{1383}	k_{1385}	k_{1387}	k_{1389}	k_{1391}	k_{1393}	k_{1395}	k_{1397}	k_{1399}	k_{1401}	k_{1403}	k_{1405}	k_{1407}	k_{1409}	k_{1411}	k_{1413}	k_{1415}	k_{1417}	k_{1419}	k_{1421}	k_{1423}	k_{1425}	k_{1427}	k_{1429}	k_{1431}	k_{1433}	k_{1435}	k_{1437}	k_{1439}	k_{1441}	k_{1443}	k_{1445}	k_{1447}	k_{1449}	k_{1451}	k_{1453}	k_{1455}	k_{1457}	k_{1459}	k_{1461}	k_{1463}	k_{1465}	k_{1467}	k_{1469}	k_{1471}	k_{1473}	k_{1475}	k_{1477}	k_{1479}	k_{1481}	k_{1483}	k_{1485}	k_{1487}	k_{1489}	k_{1491}	k_{1493}	k_{1495}	k_{1497}	k_{1499}	k_{1501}	k_{1503}	k_{1505}	k_{1507}	k_{1509}	k_{1511}	k_{1513}	k_{1515}	k_{1517}	k_{1519}	k_{1521}	k_{1523}	k_{1525}	k_{1527}	k_{1529}	k_{1531}	k_{1533}	k_{1535}	k_{1537}	k_{1539}	k_{1541}	k_{1543}	k_{1545}	k_{1547}	k_{1549}	k_{1551}	k_{1553}	k_{1555}	k_{1557}	k_{1559}	k_{1561}	k_{1563}	k_{1565}	k_{1567}	k_{1569}	k_{1571}	k_{1573}	k_{1575}	k_{1577}	k_{1579}	k_{1581}	k_{1583}	k_{1585}	k_{1587}	k_{1589}	k_{1591}	k_{1593}	k_{1595}	k_{1597}	k_{1599}	k_{1601}	k_{1603}	k_{1605}	k_{1607}	k_{1609}	k_{1611}	k_{1613}	k_{1615}	k_{1617}	k_{1619}	k_{1621}	k_{1623}	k_{1625}	k_{1627}	k_{1629}	k_{1631}	k_{1633}	k_{1635}	k_{1637}	k_{1639}	k_{1641}	k_{1643}	k_{1645}	k_{1647}	k_{1649}	k_{1651}	k_{1653}	k_{1655}	k_{1657}	k_{1659}	k_{1661}	k_{1663}	k_{1665}	k_{1667}	k_{1669}	k_{1671}	k_{1673}	k_{1675}	k_{1677}	k_{1679}	k_{1681}	k_{1683}	k_{1685}	k_{1687}	k_{1689}	k_{1691}	k_{1693}	k_{1695}	k_{1697}	k_{1699}	k_{1701}	k_{1703}	k_{1705}	k_{1707}	k_{1709}	k_{1711}	k_{1713}	k_{1715}	k_{1717}	k_{1719}	k_{1721}	k_{1723}	k_{1725}	k_{1727}	k_{1729}	k_{1731}	k_{1733}	k_{1735}	k_{1737}	k_{1739}	k_{1741}	k_{1743}	k_{1745}	k_{1747}	k_{1749}	k_{1751}	k_{1753}	k_{1755}	k_{1757}	k_{1759}	k_{1761}	k_{1763}	k_{1765}	k_{1767}	k_{1769}	k_{1771}	k_{1773}	k_{1775}	k_{1777}	k_{1779}	k_{1781}	k_{1783}	k_{1785}	k_{1787}	k_{1789}	k_{1791}	k_{1793}	k_{1795}	k_{1797}

$$r_{C_6} = \frac{k_{C_6} P_{C_6} P_{H_2}}{M'} \quad (7)$$

$$r_{C_9} = \frac{k_{C_9} P_{C_9} P_{H_2}}{M'} \quad (8)$$

$$M' = P_{H_2}^{0.5} + (k_{C_6}' P_{C_6} + k_{C_9}' P_{C_9}) P_{H_2}^{0.5} + k_{C_6}'' P_{C_6} + k_{C_9}'' P_{C_9} \quad (9)$$

where the constants, k_{C_6} , k_{C_9} , k_{C_6}' , k_{C_9}' , k_{C_6}'' , k_{C_9}'' have the same meaning as those given in Table 2 for the hydrogenation of individual components C_6 - C_9 . The items in the denominator indicate adsorption inhibition by both components.

The hydrogenation rates calculated from Eqs. (1) and (7)-(9) are given in Table 4. The mean square deviation of the experimental data from those calculated from Eq. (1) was found to be 30%, the deviation of those calculated from Eqs. (7)-(9) 22%. The good agreement between these values (derived from Eqs. (7)-(9)) indicates that the assumption of a simple interaction mechanism is correct.

Thus, the simple interaction is described by kinetic equations of the same kind as in the case of individual hydrogenation, only introducing a more complicated denominator due to competitive adsorption. It is essential that no new constants are required to describe simultaneous hydrogenation rates; they are all obtained in separate hydrogenation tests.

CONCLUSIONS

1. A kinetic model has been established for the hydrogenation of C_6 - C_9 olefins on a palladium sulfide catalyst at atmospheric pressure in the presence of benzene, toluene, and xylenes, according to which the aromatic hydrocarbons inhibit the reaction due to adsorptive displacement.

2. When hydrogen is replaced by deuterium, kinetic isotope effects are observed in hydrogenation as well as in isomerization; this indicates the participation of hydrogen in the slow stages of both reactions.

3. The hydrogenation rates of the individual olefins in mixtures can be calculated on the basis of constants determined in the investigation of the individual olefins, i.e., simple interactions take place in the system.

LITERATURE CITED

1. A. B. Vol'-Épshtein, A. A. Krichko, and T. N. Mukhina, Composition and Processing of Liquid Pyrolysis Products, Thematic Review. Series on Petrochemistry and Shale Processing [in Russian], TsNIITÉneftékhim, Moscow (1969).
2. T. M. Matveeva, N. V. Nekrasov, M. M. Kostyukovskii, M. D. Navalikhina, A. A. Krichko, and S. L. Kiperman, Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim., 1243 (1982).
3. Kh. M. Minachev, M. A. Ryashchentseva, and A. M. Rubinshtein, Izv. Akad. Nauk SSSR, Otd. Khim. Nauk, 820 (1959).
4. A. A. Andreev and S. L. Kiperman, Kinet. Katal., 6, 869 (1965).
5. G. S. Bashkirova and S. L. Kiperman, Kinet. Katal., 11, 631 (1970).

C. Temperatura de condensação da mistura reaccional em função da pressão;

Resultados para 1 atm

ID NAME	Tc(K)	Pc(MPa)
8 ISOPENTANE	460.4300	3.3812
12 2-METHYLPENTANE	497.5000	3.0102
18 2-METHYLHEXANE	530.3700	2.7337
28 2-METHYLHEPTANE	559.6400	2.4845
7 n-PENTANE	469.6500	3.3688
11 n-HEXANE	507.4300	3.0123
27 n-OCTANE	568.8300	2.4862
502 TOLUENE	591.7900	4.1086
137 CYCLOHEXANE	553.5400	4.0748
159 CYCLOHEPTANE	604.3000	3.8402

THE DEFAULT Kij MATRIX IS

	8	12	18	28	7	11	27	502	137	159
8	.0000									
12	.0000	.0000								
18	.0000	.0000	.0000							
28	.0000	.0000	.0000	.0000						
7	.0000	.0000	.0000	.0000	.0000					
11	.0000	.0000	.0000	.0000	.0000	.0000				
27	.0000	.0000	.0000	.0000	.0000	.0000	.0000			
502	.0000	.0000	.0000	.0000	.0000	.0000	.0000	.0000		
137	.0000	.0000	.0000	.0000	.0000	.0000	.0000	.0000	.0000	
159	.0000	.0000	.0000	.0000	.0000	.0000	.0000	.0000	.0000	.0000

dt

REQUIRED NUMBER OF ITERATIONS WAS: 4
 COMPONENT IS ISOPENTANE ID NO. IS 8
 COMPONENT IS 2-METHYLPENTANE ID NO. IS 12
 COMPONENT IS 2-METHYLHEXANE ID NO. IS 18
 COMPONENT IS 2-METHYLHEPTANE ID NO. IS 28
 COMPONENT IS n-PENTANE ID NO. IS 7
 COMPONENT IS n-HEXANE ID NO. IS 11
 COMPONENT IS n-OCTANE ID NO. IS 27
 COMPONENT IS TOLUENE ID NO. IS 502
 COMPONENT IS CYCLOHEXANE ID NO. IS 137
 COMPONENT IS CYCLOHEPTANE ID NO. IS 159
 T(K)= 357.81 P(MPa)= .1000 ZL= .5342E-02 ZV= .9604
 ID LIQUID X VAPOR Y Yi/Xi
 8 .0087 .0400 4.582
 12 .1603 .3183 1.986
 18 .2900 .2523 .8698
 28 .2758 .1051 .3811
 7 .0159 .0601 3.786
 11 .0953 .1491 1.565
 27 .0816 .0240 .2944
 502 .0017 .0010 .5807
 137 .0234 .0290 1.240
 159 .0472 .0210 .4451

Resultados para 5 atm

ID NAME	Tc(K)	Pc(MPa)
8 ISOPENTANE	460.4300	3.3812
12 2-METHYLPENTANE	497.5000	3.0102
18 2-METHYLHEXANE	530.3700	2.7337
28 2-METHYLHEPTANE	559.6400	2.4845
7 n-PENTANE	469.6500	3.3688
11 n-HEXANE	507.4300	3.0123
27 n-OCTANE	568.8300	2.4862
502 TOLUENE	591.7900	4.1086
137 CYCLOHEXANE	553.5400	4.0748
159 CYCLOHEPTANE	604.3000	3.8402

THE DEFAULT Kij MATRIX IS

	8	12	18	28	7	11	27	502	137	159
12	.0000									
18	.0000	.0000								
28	.0000	.0000	.0000							
7	.0000	.0000	.0000	.0000						
11	.0000	.0000	.0000	.0000	.0000					
27	.0000	.0000	.0000	.0000	.0000	.0000				
502	.0000	.0000	.0000	.0000	.0000	.0000	.0000			
137	.0000	.0000	.0000	.0000	.0000	.0000	.0000	.0000		
159	.0000	.0000	.0000	.0000	.0000	.0000	.0000	.0000	.0000	

dt

REQUIRED NUMBER OF ITERATIONS WAS: 5
 COMPONENT IS ISOPENTANE ID NO. IS 8
 COMPONENT IS 2-METHYLPENTANE ID NO. IS 12
 COMPONENT IS 2-METHYLHEXANE ID NO. IS 18
 COMPONENT IS 2-METHYLHEPTANE ID NO. IS 28
 COMPONENT IS n-PENTANE ID NO. IS 7
 COMPONENT IS n-HEXANE ID NO. IS 11
 COMPONENT IS n-OCTANE ID NO. IS 27
 COMPONENT IS TOLUENE ID NO. IS 502
 COMPONENT IS CYCLOHEXANE ID NO. IS 137
 COMPONENT IS CYCLOHEPTANE ID NO. IS 159

T(K)= 419.39 P(MPa)= .5000 ZL= .2524E-01 ZV= .8645

ID	LIQUID X	VAPOR Y	Yi/Xi
8	.0145	.0400	2.757
12	.2077	.3183	1.532
18	.2934	.2523	.8597
28	.2181	.1051	.4820
7	.0247	.0601	2.432
11	.1136	.1491	1.312
27	.0592	.0240	.4057
502	.0016	.0010	.6454
137	.0268	.0290	1.082
159	.0403	.0210	.5213

Resultados para 8 atm

ID NAME	Tc(K)	Pc(MPa)
8 ISOPENTANE	460.4300	3.3812
12 2-METHYLPENTANE	497.5000	3.0102
18 2-METHYLHEXANE	530.3700	2.7337
28 2-METHYLHEPTANE	559.6400	2.4845
7 n-PENTANE	469.6500	3.3688
11 n-HEXANE	507.4300	3.0123
27 n-OCTANE	568.8300	2.4862
502 TOLUENE	591.7900	4.1086
137 CYCLOHEXANE	553.5400	4.0748
159 CYCLOHEPTANE	604.3000	3.8402

THE DEFAULT K_{ij} MATRIX IS

	8	12	18	28	7	11	27	502	137	159
8	.0000									
12	.0000	.0000								
18	.0000	.0000	.0000							
28	.0000	.0000	.0000	.0000						
7	.0000	.0000	.0000	.0000	.0000					
11	.0000	.0000	.0000	.0000	.0000	.0000				
27	.0000	.0000	.0000	.0000	.0000	.0000	.0000			
502	.0000	.0000	.0000	.0000	.0000	.0000	.0000	.0000		
137	.0000	.0000	.0000	.0000	.0000	.0000	.0000	.0000	.0000	
159	.0000	.0000	.0000	.0000	.0000	.0000	.0000	.0000	.0000	.0000

dt

REQUIRED NUMBER OF ITERATIONS WAS: 6
 COMPONENT IS ISOPENTANE ID NO. IS 8
 COMPONENT IS 2-METHYLPENTANE ID NO. IS 12
 COMPONENT IS 2-METHYLHEXANE ID NO. IS 18
 COMPONENT IS 2-METHYLHEPTANE ID NO. IS 28
 COMPONENT IS n-PENTANE ID NO. IS 7
 COMPONENT IS n-HEXANE ID NO. IS 11
 COMPONENT IS n-OCTANE ID NO. IS 27
 COMPONENT IS TOLUENE ID NO. IS 502
 COMPONENT IS CYCLOHEXANE ID NO. IS 137
 COMPONENT IS CYCLOHEPTANE ID NO. IS 159
 T(K)= 442.11 P(MPa)= .8000 ZL= .4077E-01 ZV= .8066
 ID LIQUID X VAPOR Y Y_i/X_i

ID	LIQUID X	VAPOR Y	Y _i /X _i
8	.0171	.0400	2.336
12	.2249	.3183	1.416
18	.2915	.2523	.8654
28	.1989	.1051	.5285
7	.0285	.0601	2.104

Resultados para 10 atm

ID NAME	Tc(K)	Pc(MPa)
8 ISOPENTANE	460.4300	3.3812
12 2-METHYLPENTANE	497.5000	3.0102
18 2-METHYLHEXANE	530.3700	2.7337
28 2-METHYLHEPTANE	559.6400	2.4845
7 n-PENTANE	469.6500	3.3688
11 n-HEXANE	507.4300	3.0123
27 n-OCTANE	568.8300	2.4862
502 TOLUENE	591.7900	4.1086
137 CYCLOHEXANE	553.5400	4.0748
159 CYCLOHEPTANE	604.3000	3.8402

THE DEFAULT Kij MATRIX IS

	8	12	18	28	7	11	27	502	137	159
12	.0000									
18	.0000	.0000								
28	.0000	.0000	.0000							
7	.0000	.0000	.0000	.0000						
11	.0000	.0000	.0000	.0000	.0000					
27	.0000	.0000	.0000	.0000	.0000	.0000				
502	.0000	.0000	.0000	.0000	.0000	.0000	.0000			
137	.0000	.0000	.0000	.0000	.0000	.0000	.0000	.0000		
159	.0000	.0000	.0000	.0000	.0000	.0000	.0000	.0000	.0000	

dt

REQUIRED NUMBER OF ITERATIONS WAS: 5
 COMPONENT IS ISOPENTANE ID NO. IS 8
 COMPONENT IS 2-METHYLPENTANE ID NO. IS 12
 COMPONENT IS 2-METHYLHEXANE ID NO. IS 18
 COMPONENT IS 2-METHYLHEPTANE ID NO. IS 28
 COMPONENT IS n-PENTANE ID NO. IS 7
 COMPONENT IS n-HEXANE ID NO. IS 11
 COMPONENT IS n-OCTANE ID NO. IS 27
 COMPONENT IS TOLUENE ID NO. IS 502
 COMPONENT IS CYCLOHEXANE ID NO. IS 137
 COMPONENT IS CYCLOHEPTANE ID NO. IS 159

T(K)= 453.80 P(MPa)= 1.000 ZL= .5168E-01 ZV= .7706

ID	LIQUID X	VAPOR Y	Yi/Xi
8	.0187	.0400	2.146
12	.2339	.3183	1.361
18	.2899	.2523	.8703
28	.1891	.1051	.5559
7	.0307	.0601	1.954

Resultados para 15 atm

ID NAME	Tc(K)	Pc(MPa)
8 ISOPENTANE	460.4300	3.3812
12 2-METHYLPENTANE	497.5000	3.0102
18 2-METHYLHEXANE	530.3700	2.7337
28 2-METHYLHEPTANE	559.6400	2.4845
7 n-PENTANE	469.6500	3.3688
11 n-HEXANE	507.4300	3.0123
27 n-OCTANE	568.8300	2.4862
502 TOLUENE	591.7900	4.1086
137 CYCLOHEXANE	553.5400	4.0748
159 CYCLOHEPTANE	604.3000	3.8402

THE DEFAULT K_{ij} MATRIX IS

	8	12	18	28	7	11	27	502	137	159
12	.0000									
18	.0000	.0000								
28	.0000	.0000	.0000							
7	.0000	.0000	.0000	.0000						
11	.0000	.0000	.0000	.0000	.0000					
27	.0000	.0000	.0000	.0000	.0000	.0000				
502	.0000	.0000	.0000	.0000	.0000	.0000	.0000			
137	.0000	.0000	.0000	.0000	.0000	.0000	.0000	.0000		
159	.0000	.0000	.0000	.0000	.0000	.0000	.0000	.0000	.0000	

dt

REQUIRED NUMBER OF ITERATIONS WAS: 6
 COMPONENT IS ISOPENTANE ID NO. IS 8
 COMPONENT IS 2-METHYLPENTANE ID NO. IS 12
 COMPONENT IS 2-METHYLHEXANE ID NO. IS 18
 COMPONENT IS 2-METHYLHEPTANE ID NO. IS 28
 COMPONENT IS n-PENTANE ID NO. IS 7
 COMPONENT IS n-HEXANE ID NO. IS 11
 COMPONENT IS n-OCTANE ID NO. IS 27
 COMPONENT IS TOLUENE ID NO. IS 502
 COMPONENT IS CYCLOHEXANE ID NO. IS 137
 COMPONENT IS CYCLOHEPTANE ID NO. IS 159
 T(K)= 476.63 P(MPa)= 1.500 ZL= .8186E-01 ZV= .6849
 ID LIQUID X VAPOR Y Y_i/X_i
 8 .0221 .0400 1.808
 12 .2526 .3183 1.260
 18 .2851 .2523 .8848
 28 .1694 .1051 .6206
 7 .0357 .0601 1.681

Resultados para 20 atm

ID NAME	Tc(K)	Pc(MPa)
8 ISOPENTANE	460.4300	3.3812
12 2-METHYLPENTANE	497.5000	3.0102
18 2-METHYLHEXANE	530.3700	2.7337
28 2-METHYLHEPTANE	559.6400	2.4845
7 n-PENTANE	469.6500	3.3688
11 n-HEXANE	507.4300	3.0123
27 n-OCTANE	568.8300	2.4862
502 TOLUENE	591.7900	4.1086
137 CYCLOHEXANE	553.5400	4.0748
159 CYCLOHEPTANE	604.3000	3.8402

THE DEFAULT K_{ij} MATRIX IS

	8	12	18	28	7	11	27	502	137	159
8	.0000									
12	.0000	.0000								
18	.0000	.0000	.0000							
28	.0000	.0000	.0000	.0000						
7	.0000	.0000	.0000	.0000	.0000					
11	.0000	.0000	.0000	.0000	.0000	.0000				
27	.0000	.0000	.0000	.0000	.0000	.0000	.0000			
502	.0000	.0000	.0000	.0000	.0000	.0000	.0000	.0000		
137	.0000	.0000	.0000	.0000	.0000	.0000	.0000	.0000	.0000	
159	.0000	.0000	.0000	.0000	.0000	.0000	.0000	.0000	.0000	.0000

dt

REQUIRED NUMBER OF ITERATIONS WAS: 6
 COMPONENT IS ISOPENTANE ID NO. IS 8
 COMPONENT IS 2-METHYLPENTANE ID NO. IS 12
 COMPONENT IS 2-METHYLHEXANE ID NO. IS 18
 COMPONENT IS 2-METHYLHEPTANE ID NO. IS 28
 COMPONENT IS n-PENTANE ID NO. IS 7
 COMPONENT IS n-HEXANE ID NO. IS 11
 COMPONENT IS n-OCTANE ID NO. IS 27
 COMPONENT IS TOLUENE ID NO. IS 502
 COMPONENT IS CYCLOHEXANE ID NO. IS 137
 COMPONENT IS CYCLOHEPTANE ID NO. IS 159
 T(K)= 494.07 P(MPa)= 2.000 ZL= .1186 ZV= .5993
 ID LIQUID X VAPOR Y Y_i/X_i
 8 .0256 .0400 1.561
 12 .2689 .3183 1.184
 18 .2794 .2523 .9029
 28 .1528 .1051 .6880
 7 .0406 .0601 1.478

Resultados para 30 atm

ID NAME	Tc(K)	Pc(MPa)
8 ISOPENTANE	460.4300	3.3812
12 2-METHYLPENTANE	497.5000	3.0102
18 2-METHYLHEXANE	530.3700	2.7337
28 2-METHYLHEPTANE	559.6400	2.4845
7 n-PENTANE	469.6500	3.3688
11 n-HEXANE	507.4300	3.0123
27 n-OCTANE	568.8300	2.4862
502 TOLUENE	591.7900	4.1086
137 CYCLOHEXANE	553.5400	4.0748
159 CYCLOHEPTANE	604.3000	3.8402

THE DEFAULT K_{ij} MATRIX IS

	8	12	18	28	7	11	27	502	137	159
12	.0000									
18	.0000	.0000								
28	.0000	.0000	.0000							
7	.0000	.0000	.0000	.0000						
11	.0000	.0000	.0000	.0000	.0000					
27	.0000	.0000	.0000	.0000	.0000	.0000				
502	.0000	.0000	.0000	.0000	.0000	.0000	.0000			
137	.0000	.0000	.0000	.0000	.0000	.0000	.0000	.0000		
159	.0000	.0000	.0000	.0000	.0000	.0000	.0000	.0000	.0000	

dt

REQUIRED NUMBER OF ITERATIONS WAS: 8
 COMPONENT IS ISOPENTANE ID NO. IS 8
 COMPONENT IS 2-METHYLPENTANE ID NO. IS 12
 COMPONENT IS 2-METHYLHEXANE ID NO. IS 18
 COMPONENT IS 2-METHYLHEPTANE ID NO. IS 28
 COMPONENT IS n-PENTANE ID NO. IS 7
 COMPONENT IS n-HEXANE ID NO. IS 11
 COMPONENT IS n-OCTANE ID NO. IS 27
 COMPONENT IS TOLUENE ID NO. IS 502
 COMPONENT IS CYCLOHEXANE ID NO. IS 137
 COMPONENT IS CYCLOHEPTANE ID NO. IS 159
 T(K)= 519.33 P(MPa)= 3.000 ZL= .2682 ZV= .3625
 ID LIQUID X VAPOR Y Y_i/X_i
 8 .0370 .0400 1.083
 12 .3096 .3183 1.028
 18 .2582 .2523 .9770
 28 .1132 .1051 .9283
 7 .0560 .0601 1.072

D. Mapa de análises ao refinado;

Petrogal,s.a. REFINARIA DO PORTO	MAPA DE ANÁLISES (Só para uso interno, não pode ser considerado oficial.) Produto: REFINADO	Emissão 2007-11-26 14:55:14
LOTE:		Colheita Data: 14-11-2007 Hora: 16:46:00 Nº: 03929900
PROVEN:		
CARACTERÍSTICA		RESULTADO
n-Parafinas *		27.3
iso-Parafinas, %(m/m) *		63.93
Olefinas, %(m/m) *		2.34
Nafténicos, %(m/m) *		6.31
Aromáticos, %(m/m) *		0.14
Componentes >200°C *		-
n-Parafinas, % (v/v) *		27.85
iso-Parafinas, % (v/v) *		64.21
Olefinas, % (v/v) *		2.26
Nafténicos, % (v/v) *		5.57
Aromáticos, % (v/v) *		0.11
Componentes >200°C *		-
C nr 5 i-Parafinas *		3.59
C nr 6 i-Parafinas *		28.36
C nr 7 i-Parafinas *		22.47
C nr 8 i-Parafinas *		9.35
C nr 9 i-Parafinas *		0.16
C nr 5 n-Parafinas *		5.36
C nr 6 n-Parafinas *		13.25
C nr 7 n-Parafinas *		6.52
C nr 8 n-Parafinas *		2.16
C nr 9 n-Parafinas *		-
C nr 5 i-Olefinas *		0.16
C nr 6 i-Olefinas *		0.71
C nr 7 i-Olefinas *		0.59
C nr 8 i-Olefinas *		0.2
C nr 9 i-Olefinas *		-
C nr 5 n-Olefinas *		0.07
C nr 6 n-Olefinas *		0.26
C nr 7 n-Olefinas *		0.15
C nr 8 n-Olefinas *		0.04

Petrogal,s.a. REFINARIA DO PORTO	MAPA DE ANÁLISES (Só para uso interno, não pode ser considerado oficial) Produto: REFINADO	Emissão 2007-11-26 14:55:14
LOTE:		Colheita Data: 14-11-2007 Hora: 16:46:00
PROVEN:		Nº: 03929900
CARACTERÍSTICA		RESULTADO
C nr 9 n-Olefinas *		-
C nr 5 c-Olefinas *		-
C nr 6 c-Olefinas *		0.09
C nr 7 c-Olefinas *		0.03
C nr 8 c-Olefinas *		-
C nr 9 c-Olefinas *		-
C nr 5 Nafténicos *		0.75
C nr 6 Nafténicos *		2.61
C nr 7 Nafténicos *		1.86
C nr 8 Nafténicos *		1.06
C nr 9 Nafténicos *		0.02
C nr 6 Aromáticos *		0.02
C nr 7 Aromáticos *		0.12
C nr 8 Aromáticos *		-
C nr 9 Aromáticos *		-

Petrogal, s.a.			UNIDADE 0200 - AROSOLVAN												VISTO: _____								
REF. PORTO			MAPA DE ANÁLISES												TURNO: 06 às 14 H								
			DATA 2007-11-08																				
COLUNA		T - 0201			T - 0202			T - 0203		T-0205	T-0206	T - 0204		T - 0251			T - 0252		T - 0253				
SC		0201	0202	0203	0231	0204	0205	0206	0209	0210	0211	0212	0215	0216	0217	0219	0220	0221	0222	0223	0224	0232	0233
	UND	REFINADO ALIMENTAÇÃO SOLVENTE EXTRACTO				FUNDO RECICLO EXTRACTO BOTA D-0202			TOPO BOTA D-0203		TOPO REFINADO		TOPO EXTRACTO		ALIMENTAÇÃO FUNDO TOPO		ALIMENTAÇÃO FUNDO CORTE BENZENO REFLUXO			FUNDO TOPO TOLUENO		FUNDO TOPO	
BENZENO	% m	0.0102	13.5571			4.1374	24.3300				0.0124	31.7623						99.9950			0.0010		
TOLUENO	% m	0.1012	29.0087			9.0542	17.9400				0.1048	67.9994						0.0020			99.9990		
AROM C8	% m	0.0132	0.0276			0.0072	-				0.0134	0.0710									0.0060		
AROM C9	% m	0.0374	-			1.4691	-				0.0518	-									-		
N/AROM	% m	95.3189	57.4066			0.0168	57.7300				99.8077	0.1126						0.0030			0.0840		
NMP	ppm	3.9364				51.1169					0.0099	0.0003											
MEG	% m	0.5827				34.1984					<10	<10											
DEG	% m					1.2180																	
H2O	% m												0.0544										
	ppm																						
IND.BROMO	mg/100g												94.0			14.0							
N° BROMO	g/100g																						
DENSIDADE 15.6 / 15.6																							
COR LAVAGEM ÁCIDA																							
TIOLENO	ppm																						
OBSERVAÇÕES:																							

E. Fichas de especificações internas do produto;

Petrogal	FICHA DE ESPECIFICAÇÃO INTERNA DE PRODUTO	REVISÃO: 06
	REFINADO FAR ¹	DATA: 04.05.23 PÁG. 1/1

DESCRIÇÃO: É utilizada como matéria-prima para a produção de olefinas ("cracking") e em menor escala para a produção de gás de síntese. É ainda comercializada como solvente de borracha não vulcanizada, no fabrico de colas e para fins de limpeza e desengorduramento.

CARACTERÍSTICAS	UNIDADES	LIMITES	MÉTODOS
Densidade relativa a 60/60°F		0.650-0.710	ASTM D 4052
Ponto de inflamação	a) °C	0 (máx)	IP 170
Destilação			ASTM D 1078
Ponto inicial	°C	43-70	
50% destilado	°C	50-85	
90% destilado	°C	80-115	
Ponto final ou ponto seco	°C	100-130	
Enxofre	a) p.p.m. (m/m)	100 (máx)	UOP 357; ASTM D 3120
Ensaio "Doctor"		Negativo	ASTMD 235
Corrosão da lâmina de cobre	a)	1a (máx)	ASTM D 130
Teor em benzeno	a) % (m/m)	< 0.1	MI 084
Teor em aromáticos	% (v/v)	1 (máx)	MI 084
Resíduo de evaporação	mg/100ml	1 (máx)	ASTM D 1353
PONA	b) % (m/m)		ASTM D 5443 M1
Parafínicos		96 (máx)	
Olefinas		5 (máx)	
Nafténicos		5 (máx)	
Componentes > 200° C	b) % (m/m)	0.2 (máx)	ASTM D 5443 M1

¹ Produto vendido sob duas designações comerciais: "Solvente de Borracha" e "Nafta Química SB".

OBS: a) Característica a determinar de 20 em 20 lotes.
b) Característica a determinar de 20 em 20 lotes, apenas para o produto Nafta Química SB para o cliente Ar Líquido.

COORDENAÇÃO: UN: ARL/AQS/Q

APROVAÇÃO: UN: ARL/ Químicos

RESPONSÁVEL:

RESPONSÁVEL:

Documento interno. A divulgação para o exterior da Empresa da informação sobre características dos produtos compete exclusivamente às áreas comerciais e nunca por cópia integral deste documento.

Ref. Nu.: 1249 - <FEI 025> REFINADO FAR1 - [Distribuído] Revisão: 06 - Distribuído: 23-06-2004 17:01:57

7

Petrogal UN: ARL/Q	FICHA DE ESPECIFICAÇÃO INTERNA DE PRODUTO		REVISÃO: 06 DATA: 0 .04.10
	HEXANO		PÁG. 1 1

DESCRIÇÃO: Produto vendido no mercado nacional e internacional, utilizado na extração de óleos vegetais, na fabricação de adesivos e colas, composição de lúmen, como agente de desengorduramento e ainda como meio para reacções de polimerização.

CARACTERÍSTICAS	UNIDADES	LIMITES	MÉTODOS
Densidade relativa a 60/60°F		0.665-0.680	ASTM D 4052
Cor Saybolt	a)	30 (mín)	ASTM D 156
Destilação			ASTM D 1078
Ponto inicial	°C	63 (mín)	
Ponto seco	°C	71 (máx)	
Acidez do resíduo de destilação a)	a)	Passa	ASTM D 1093
Enxofre	a) P.p.m. (m/m)	1 (máx)	UOP 357; ASTM D 3120
Hidrocarbonetos aromáticos	% (v/v)	0.15 (máx)	MI 08 ≈ % (p/m) 0,7
Teor em benzeno	a) P.p.m. (m/m)	200 (máx)	MI 08
Resíduo de evaporação	a) mg/100ml	0.5 (máx)	ASTM D 1353
Número de bromo	g Br/100g	1 (máx)	ASTM D 1159
Índice Kauri-Butanol	a)	28-32	ASTM D 1133

OBS: a) Características a determinar de 10 em 10 lotes, só aplicável em produtos expedidos por veículo - cisterna. Para os lotes expedidos por N/T todas as características especificadas são analisadas.

COORDENAÇÃO: IN AF AQS / Q	ESPECIFICAÇÃO: UN: ARL / Químicos / PL	APROVAÇÃO: UN: ARL / Químicos
SPONSÁVEL: <i>[assinatura]</i>	RESPONSÁVEL: <i>[assinatura]</i>	RESPONSÁVEL: <i>[assinatura]</i>

Mod. 0: 14.01)

Petrogal	FICHA DE ESPECIFICAÇÃO INTERNA DE PRODUTO	REVISÃO: 05
	REFINADO FAR ¹	DATA: 01.04.02 PÁG. 1/1

DESCRIÇÃO: É utilizada como matéria-prima para a produção de olefinas ("cracking") e em menor escala para a produção de gás de síntese. É ainda comercializada como solvente de borracha não vulcanizada, no fabrico de colas e para fins de limpeza e desengorduramento.

CARACTERÍSTICAS		UNIDADES	LIMITES	MÉTODOS
Densidade relativa a 60/60°F			0.650-0.710	ASTM D 4052
Ponto de inflamação	a)	°C	0 (máx)	IP 170
Destilação				ASTM D 1078
Ponto inicial		°C	43-70	
50% destilado		°C	50-85	
90% destilado		°C	80-115	
Ponto final ou ponto seco		°C	100-130	
Enxofre	a)	p.p.m. (m/m)	100 (máx)	UOP 357; ASTM D 3120
Ensaio "Doctor"			Negativo	ASTMD 235
Corrosão da lâmina de cobre	a)		1a (máx)	ASTM D 130
Teor em benzeno	a)	% (m/m)	0.5 (máx)	MI 084
Teor em aromáticos		% (v/v)	1 (máx)	MI 084
Resíduo de evaporação		mg/100ml	1 (máx)	ASTM D 1353

¹ Produto vendido sob duas designações comerciais: "Solvente de Borracha" e "Nafta Química SB".

OBS: a) Característica a determinar de 20 em 20 lotes.

COORDENAÇÃO: UN: Q/PQCG

RESPONSÁVEL:

APROVAÇÃO: UN: Q

RESPONSÁVEL:

Documento interno. A divulgação para o exterior da Empresa da informação sobre características dos produtos compete exclusivamente às áreas comerciais e nunca por cópia integral deste documento.

F. Lista de permutadores desactivados;

PERMUTADORES DISPONÍVEIS NA REFINARIA

PERMUTADOR	ÁREA POR UNIDADE (m ²)	CORPO POR UNIDADE	ÁREA POR CORPO (m ²)	NÚMERO PASSAGENS TUBULAR	TEMP. CÁLCULO (°C)		PR. CÁLCULO (kg/cm ² ct.)		OBSERVAÇÕES
					CORPO	TUBULAR	CORPO	TUBULAR	
E-1003	64,5	3	21,5	?	195	80	44,6	7	1 Corpo no E-0626
E-1004	154	2	77	2	290	140	10,6	17,6	
E-1006	70,5	1	70,5	2	250	145	7	15,8	Actual E-2344
E-1007	314	1	314	6	305	230	8,8	26,5	
E-1009	624	4	156	16	275	395	14,1	12,3	
E-1012	20	1	20	8	243	238	7	22,4	
E-1105	684	4	171	2	450	600	17,6	8,8	
E-1113	(229)	1	229	(10)	230	450	20	17	
E-1114	202	1	202	2	230	450	20	7	
E-1116	214	2	107	6	265	230	7	23,6	
E-1805	106	1	?	6	?	?	?	?	
E-1806	384	1	384	4	* 201-119	* 74-102	8	14,8	
E-1807	?	1	?	2	250	166	9	25	
E-1808	149	1	149	2	282	200	9	25	
E-1809	1096	4	274	10	271	400	25	18	2 Corpos nos E-3023/E-3025
E-1810	53,1	6	8,85	?	127	171	23,9	14	
E-1812	293	1	293	12	188	210	24	128	EX - 1111
E-1813	186	1	186	6	232	318	20	13	EX - 1106
E-1814	26,55	3	8,85	?	101,7	65,6	47,1	8,8	

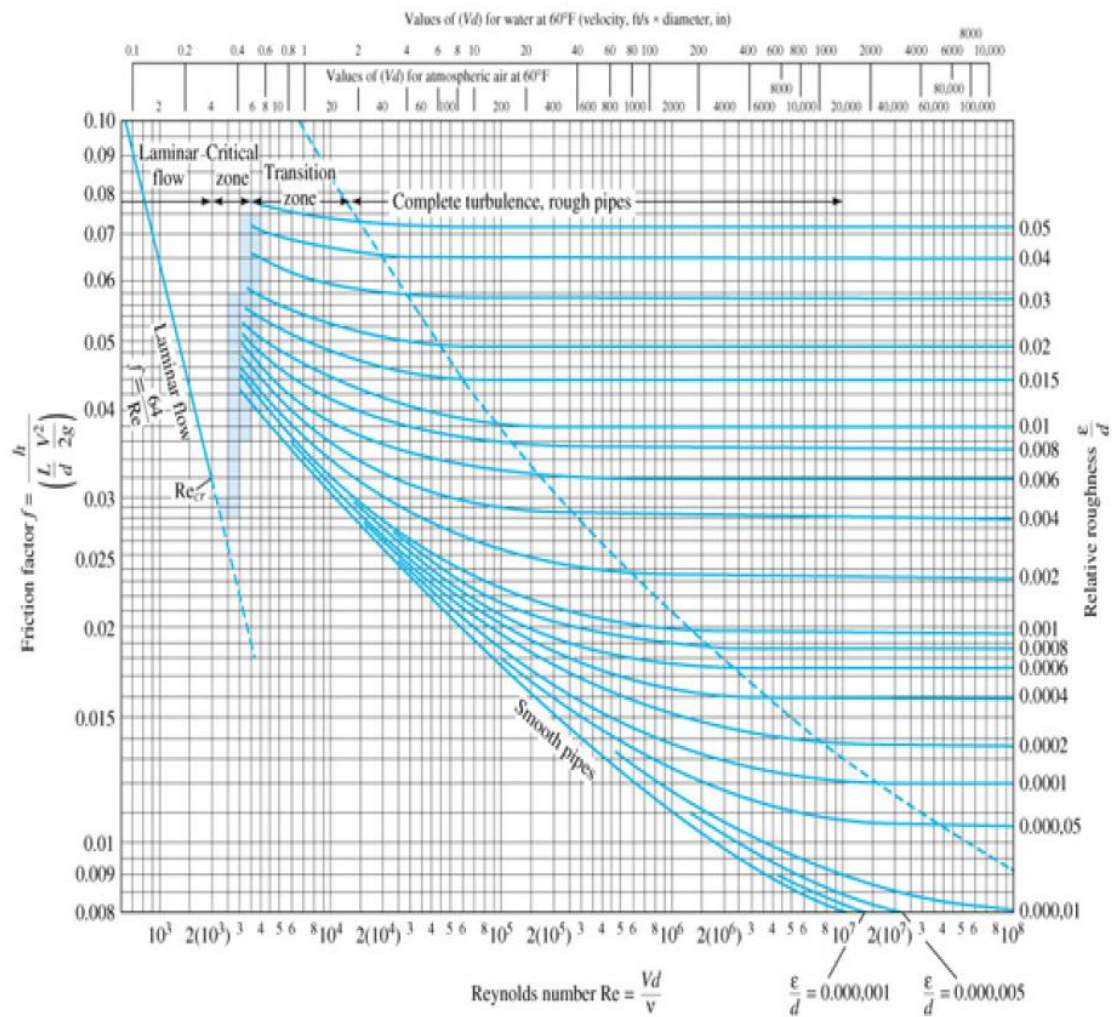
PERMUTADORES DISPONÍVEIS NA REFINARIA

EM ARMAZÉM

PERMUTADOR	ÁREA POR UNIDADE (m ²)	CORPO POR UNIDADE	ÁREA POR CORPO (m ²)	NÚMERO PASSAGENS TUBULAR	TEMP. CÁLCULO (°C)		PR. CÁLCULO (kg/cm ² et.)		OBSERVAÇÕES
					CORPO	TUBULAR	CORPO	TUBULAR	
E-1011 A/B/C					145	135	15,9	17,5	
E-1102 A/B	213,7	1	213,7	6	323,9	393,3	8,1	13,0	Em boas condições
E-1106 (corpo)	186,0	1	186,0		232	321	17,5	20,8	Corpo em boas condições
E-1204 B	242,0	2	121,0	4	232	288	25,3	21,1	Em boas condições
E-1205 B	702,3	2	351,2	4	357,2	315,6	12,3	21,1	Isolamento degradado; recuperável
E-1209	16,7	1	16,7	8	121	121	12,3	7,0	
E-1217	79,9	1	79,9	2	176,7	65,6	5,3	7,0	Em boas condições
E-1218	96,2	2	48,1	4	232,2	65,6	12,3	7,0	Em boas condições
E-1304 A/B	77,6	2	38,8	(2)	177	274	23,6	21,1	Em boas condições
E-1309 A/B	159,0	2	79,5	6	121	66	21,1	7,0	Em boas condições
E-1401	641,0	3	213,7	4	332,2	407,2	67,1	60,5	Em boas condições
E-1601 A/B	85,0	1	85,0	8	140	65	5,3	7,0	Muito degradado
E-2002	384,0	1	384,0	4	260	130	13,1	25,0	Ex - E-1806; em boas condições
E-2008	25,1	1	25,1	2	229,4	65,6	10,5	7,0	Em boas condições
E-2012	44,1	1	44,1	2	260	65,6	17,6	7,0	Em boas condições
E-2102	148,6	1	148,6	4	93,3	176,7	66,8	7,0	Em boas condições
E-2103	191,4	1	191,4	2	110	218,3	35,2	19,3	Empenado no incêndio
E-2207	538,8	2	269,4	8	237,8	198,9	5,3	8,8	
E-2209	7,1	1	7,1	----	76	238	0,5	8,0	
E-2216	31,6	1	31,6	2	193,3	76,7	3,5	7,0	Empenado no incêndio
E-2308 A/B	51,1	2	25,6	2	65,6	79,4	14,1	14,1	Em boas condições
E-2309 A/B	68,7	2	34,4	4	65,6	79,4	19,3	14,1	Em boas condições
E-2314 A/B/C/D	55,4	4	13,9	----	76,7	149	31,5	3,5	Degradado mas recuperável
E-2316	167,2	1	167,2	6	126,7	115,6	3,5	5,3	Em boas condições
E-2317	27,4	1	27,4	1	215,6	121,1	12,3	5,3	
E-2333	157,9	2	79,0	2	126,7	121,1	3,5	5,3	
E-2340 A/B	2,9	2	1,5	2	87,8	66	14,0	7,0	Degradado mas recuperável
E-3306	60,0	1	60,0	----	40	65,6	14,8	45,7	
E-7002 A/B	278,0	2	139,0	4	120	120	5,5	5,0	

G. Diagrama de Moody;

Diagrama de Moody (White, p. 245) – precisão de $\pm 15\%$ - uso em dutos circulares ou não e canais abertos



na faixa $2000 < Re < 4000$ - valores do fator de atrito não são confiáveis

H. Catalisadores propostos pela refinaria do Porto;


TECHNICAL DATA SHEET

Procatalyse Catalysts & Adsorbents

HR 448

Deep hydrotreating of petroleum cuts

HR 448 is the latest generation of NiMo type catalysts manufactured by Axens. It presents very high denitrification and aromatic hydrogenation activities, as well as a desulfurization activity equivalent to modern standard CoMo catalysts. These features are particularly interesting in the treatment of feedstocks originated from thermal and catalytic conversion processes as well as for FCC feed pretreatment.

It can be used in association with other NiMo type or CoMo type catalysts where specific objectives are required.

HR 448 is delivered under oxide form. It can be sulfided in-situ by injection of a sulfur compound.

HR 448 is available with a diameter of 1.2 mm or 1.6 mm or 2.5 mm

TYPICAL PROPERTIES		
□ Nickel and molybdenum oxides on very high purity alumina		
<i>Trilobe extrudates</i>		
<i>Diameter</i>	1.2 or 1.6 or 2.5	mm
<i>Nickel (NiO)</i>	3.3	wt%
<i>Molybdenum (MoO₃)</i>	16.5	wt%
<i>Surface area</i>	205	m ² /g
<i>Total pore volume</i>	0.44	cm ³ /g
<i>Stock loading density</i>	0.68	kg/l
<i>Dense loading density</i>	0.78	kg/l
<i>Bulk crushing strength</i>	1.49	MPa

Shipping information	
PACKAGING : 1500 l. big bags (Net 800 kg).	MANUFACTURING : Salindres plant 30340 SALINDRES (France)

HR 448/02.1

Axens se réserve le droit de modifier à sa seule discrétion et sans préavis tout ou partie des informations contenues dans cette fiche technique. Les informations contenues dans la présente fiche technique n'ont qu'une valeur indicative et ne sauraient en aucun cas constituer un quelconque engagement contractuel de la part de Axens.

69, Boulevard Franklin Roosevelt - B.P. 50502 - F 92508 Neuilly Malmaison - France
Tél. +33 (0)1 47 14 21 00 - Télécopieur +33 (0)1 47 61 87 95 - Télex 631081 F

Axens reserves the right to change at its sole discretion, and without prior notice, all or part of the information contained in this Technical Data Sheet. Technical information regarding the compositions, properties, or use of the product described in this Technical Data Sheet is believed to be reliable. However, no representation or warranty is made with respect thereto except as made by Axens in writing at the time of sale.


TECHNICAL DATA SHEET

Procatalyse Catalysts & Adsorbents

ACT 077

Catalytic beds protection

ACT 077 has been developed to extend cycle length of units pressure drop due to particulate deposition or top bed crust formation. **ACT 077** replaces ineffective inert balls used for bed hold-down at the top of catalytic reactors in liquid phase or vapor phase service, such as refinery hydrotreating and other similar applications.

The bed topping is a highly inert alumina with a special fluted ring shape with a high void fraction to provide an efficient capture of particulates and other contaminants in the feed. **ACT 077** is one of the successive stages in **Axens** system for pressure drop control.

The alumina fluted rings provide a high void volume and a large void gap to trap and mitigate pressure drop build-up.

TYPICAL PROPERTIES
☐ **Speciality bed topping**
Fluted rings extrudates

External diameter	10	mm
Average length	15	mm
Bore diameter	3.2	mm
Pore diameter	2	µm
Total pore volume	0.44	cm ³ /g
Loading density	0.55	kg/l
Void fraction	65	%
Particle crush strength	1 mini.	daN/mm

Shipping information

PACKAGING : 217 l. steel drums
Net 125 kg.

MANUFACTURING : Salindres plant
30340 SALINDRES (France)

ACT 077/01.1

Axens se réserve le droit de modifier à sa seule discrétion et sans préavis tout ou partie des informations contenues dans cette fiche technique.
Les informations contenues dans la présente fiche technique n'ont qu'une valeur indicative et ne sauraient en aucun cas constituer un quelconque engagement contractuel de la part de Axens.

88, Boulevard Franklin Roosevelt - B.P. 50602 - F 92568 Rueil Malmaison - France
Tél. +33 (0)1 47 14 21 00 - Télécopieur +33 (0)1 47 51 87 95 - Telex 631091 F

Axens reserves the right to change at its sole discretion, and without prior notice, all or part of the information contained in this Technical Data Sheet.
Technical information regarding the compositions, properties, or use of the product described in this Technical Data Sheet is believed to be reliable. However, no representation or warranty is made with respect thereto except as made by Axens in writing at the time of sale.